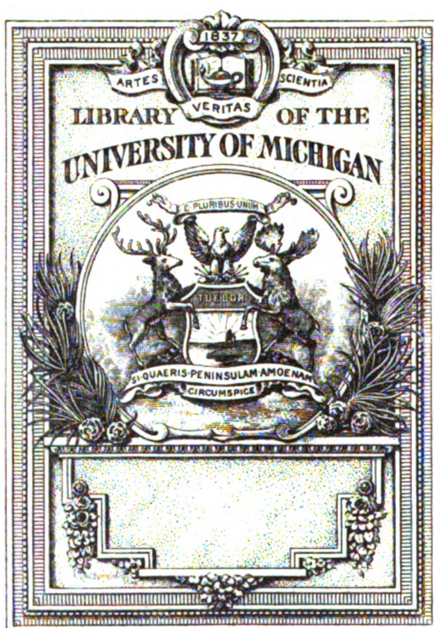

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1888.

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

Fortgesetzt von

Dr. Ferdinand Fischer.

XXXIV. oder Neue Folge XIX. Jahrgang.

Mit 228 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1889.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

(Seite 1 bis 160.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 161 bis 385.)

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 386 bis 618.)

IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 619 bis 773.)

V. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

(Seite 774 bis 831.)

VI. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 832 bis 1095.)

VII. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 1096 bis 1127.)

VIII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 1128 bis 1180.)

I. Gruppe.

Chemische Technologie der Brennstoffe.

Holz, Torf, Kohle, Koks.

Kohlenanalysen wurden von C. v. John und H. B. v. Foullon [1]) ausgeführt. Von den meisten Proben wurde nur der Gehalt an Wasser, Asche und der Brennwerth nach Berthier bestimmt. Da letztere Bestimmung bekanntlich völlig werthlos ist, so ist mit diesen Angaben wenig zu machen. Nur von folgenden Proben wurden die Elementaranalysen ausgeführt:

Fundort	Geologische Formation	Proc. Zusammensetzung:					
		C	H	O u. N	S	Wasser	Asche
1. Ostrau	Ob. Culm	78,70	4,50	10,40	—	2,00	4,40
2. Hartheflötz d. Paulschacht b. Altwasser	„ „	79,06	4,76	9,93	—	1,80	4,45
3. Hermsdorf, Friedenshoffnungsgr.	Unt. Carbon	78,54	4,50	9,21	—	1,30	6,45
4. Hugozwang, Forderschacht .	„ „	79,01	4,75	9,69	—	3,01	3,45
5. Schadowitz, Sedlowitz . .	Mitt. Carbon	80,50	3,55	11,59	0,37	0,16	3,83
6. - Idastollen . .	Schadowitz, Sch.	75,00	3,99	12,42	1,12	0,23	7,24
7. - Budaschin . .	„ „	73,01	4,24	11,81	1,10	0,30	9,54
8. Real-West-Hartley	Carbon	80,59	5,18	8,13	—	4,80	1,30
9. Dobrau, Klaraschacht . .	Ob. Carbon	78,10	4,65	11,08	1,26	2,90	2,01
10. Szilnitzi, Granthal	Ob. Eocän	61,38	4,82	15,21	1,39	8,55	8,65
11. Kovacsova	„ „	38,94	3,07	16,99	3,29	23,35	14,36
12. Vordersdorf	Eibiswald, Sch.	66,85	5,62	16,79	—	7,62	3,12
13. Salgo-Taljan	Mediteran	63,70	5,08	18,02	—	6,80	6,40
14. Miskolcz	„	66,70	4,98	15,58	—	16,90	1,80
15. Brennberg, Hörnerschacht .	„	60,23	3,98	16,15	0,25	16,49	2,90
16. Banjaluca, frisch	Miocän	28,26	3,42	19,30	3,82	36,85	8,35
17. - lufttrocken . .	„	35,86	4,32	24,42	4,83	20,01	10,56
18. Dux, Nelsonschacht . . .	Neogän	65,15	5,08	17,64	—	5,69	6,44
19. - Antonzeche	„	47,23	4,02	18,98	0,11	23,86	5,80
20. Brix, Thereslengrube . . .	„	50,84	4,69	16,32	—	24,75	3,40
21. - Saxonia	„	44,06	2,43	5,75	1,40	36,90	9,46
22. Duschnitz	„	43,87	2,26	4,79	2,86	35,68	10,54

1) Jahrb. d. k. k. Reichsanstalt Wien 1886 S. 331.

M. Nevole[1]) untersuchte folgende Kohlen:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Wasser	Asche
Braunkohlen						
Dux-Ladowitzer	44,36	3,51	14,33	0,54	31,59	5,67
Mantauer Klara-Schacht . . .	60,10	3,97	10,30	0,44	13,72	11,47
„ „ „ . . .	53,59	3,46	9,71	0,35	15,83	17,06
Dux-Ladowitzer	55,55	3,73	11,32	0,29	17,99	11,12
Braunkohle	48,32	3,94	13,23	0,50	30,18	3,83
„	49,36	3,88	12,92	0,52	29,58	3,74
Biliner Kohle	52,75	3,19	9,72	0,47	29,82	4,05
Schlesische Kohlen						
Glückhilf Grubenkohle	74,59	4,08	9,20	0,48	3,33	8,32
„ „	73,54	4,15	8,25	0,50	4,94	8,62
Harthauer	69,43	4,23	10,11	0,50	6,35	9,38
„	69,38	4,28	9,80	0,53	7,61	8,40
Friedenshoffnung	76,03	4,71	8,08	—	2,95	8,23
„ gewaschen . .	72,99	4,42	8,98	0,46	3,50	9,65
Litandraer	72,87	4,72	10,76	0,42	7,00	4,23
Waldenburger	69,79	4,19	9,25	0,47	6,44	9,86
„	71,82	4,27	7,95	0,50	5,17	10,29
Neuroder	63,06	4,00	8,59	0,58	7,76	16,01
Julius-Schacht	69,90	4,28	8,80	0,54	7,81	8,67
„ „	67,47	4,13	8,95	0,46	7,37	11,62
Oberschlesische, Hugo Zwang Grubenkohle	67,71	4,23	12,22	—	7,55	8,29
Oberschl. Nusskohle	73,48	4,31	10,36	—	6,38	5,47
Böhmische Kohlen						
Tremoschna'er Klein K.	51,97	3,22	9,33	0,48	22,22	12,78
„ Staub	55,85	3,47	8,10	0,53	22,91	9,14
„ „	55,03	3,63	9,24	0,55	23,50	8,05
Fürstenstein	68,03	4,38	9,08	0,38	6,30	11,83
Ostrauer Grubenk.	71,93	4,82	8,62	0,70	4,22	9,71
Schadowitzer Briquetts	67,58	4,20	7,82	0,52	9,82	10,06
Kladnoer	58,36	3,65	9,67	0,45	12,37	15,50
„	59,77	3,81	8,01	0,43	13,88	14,10
„	55,56	3,74	10,91	0,52	11,37	17,90
„	63,80	3,95	10,20	0,51	8,21	13,33

Braunkohle von Lepeny, Siebenbürgen (Altertiär) enthielt nach Priwoznik[2]) vom Hangenden (I), von der Mittelbank (II), vom Liegenden des Flötzes No. III (III), vom Hauptschacht III (IV):

	I	II	III	IV
Wasser	3,60	2,30	3,90	4,00
Asche	3,75	10,40	4,20	8,15
Kohlenstoff	73,42	69,00	72,70	68,10
Wasserstoff	4,80	5,00	5,07	4,65
Sauerstoff und Stickstoff . . .	14,43	13,30	14,13	15,10

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 11 S. 435.
2) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1888, Sonderabdr.

Braunkohle vom Berge Solim bei Novi Seher in Bosnien:

	I	II
Wasser	15,0	13,15
Asche	7,6	5,55
Kohlenstoff	54,15	58,46
Wasserstoff	3,69	3,85
Sauerstoff und Stickstoff	19,56	18,99

Braunkohlenasche aus Trifail:

Kieselsäure	26,15
Thonerde	7,58
Eisenoxyd	9,97
Mangan	Spur.
Kupfer	Spur.
Zink	0,05
Kalk	23,96
Magnesia	8,98
Alkalien	5,39
Phosphorsäure	2,11
Schwefelsäure	15,38

Serbische Brennstoffe untersuchte S. M. **Losanitsch** [1]).

Fundort	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (und N)	Wasser	Asche	Flüchtig	Koks
Kohlenformation.							
Mustapić-Mišljenovac	82,61	3,99	6,48	0,95	5,96	17,17	75,92
Osipaonica	76,40	3,73	4,80	1,34	13,73	18,39	66,54
Kladurovo	74,34	3,69	4,80	1,12	16,77	—	—
Juraformation.							
Prljita	86,42	3,81	4,06	1,18	4,53	10,94	83,35
Dobra	77,58	4,41	12,28	3,05	2,68	30,90	63,37
Boljetin	61,98	4,04	7,89	2,49	23,65	15,22	58,64
Milanovac donji	64,54	3,40	11,04	1,80	19,20	17,23	61,77
Krivi vir	69,91	3,67	8,38	1,32	16,72	23,93	58,03
Brsa-Palanka	80,14	4,50	9,88	2,84	2,64	27,61	66,91
Kreideformation.							
Senje	58,12	3,78	20,73	13,32	4,05	35,75	46,88
Sisevac	59,48	3,90	21,30	12,30	3,02	—	—
Sikole	58,85	3,62	21,57	14,16	1,80	35,73	48,31
židilje	55,53	3,59	22,19	14,40	4,29	39,18	42,12
Jelovac	51,75	3,47	21,39	13,08	10,31	37,02	39,59
Mrtvica	63,42	4,60	18,55	6,10	7,33	37,12	49,45
Leskovac	57,06	3,63	21,76	14,22	3,33	37,78	36,67
Jelašnica	51,53	3,85	17,46	18,62	8,54	35,97	36,87
Subotinci	55,46	4,50	20,77	14,39	5,68	33,88	46,05
Ćićevac	53,89	3,80	19,74	13,25	9,32	38,46	38,97
Vina [1])	64,56	4,18	2,16	1,27	17,98	29,43	51,32
Orašac [2])	56,38	3,50	12,94	12,85	11,09	32,34	43,72

Enthält Schwefel: [1]) 10,05 Proc. [2]) 3,24 Proc.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 2717.

Fundort	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (und N)	Wasser	Asche	Flüchtig	Koks
Tertiärformation.							
Kostolac	53,59	3,37	20,11	17,08	5,85	34,98	42,76
"	43,45	3,10	19,19	24,93	8,71	39,61	27,65
Bela reka	49,91	3,27	23,11	16,01	7,70	40,23	36,05
Vojnik	54,32	3,60	21,93	12,74	8,01	37,84	41,41
Miliva	59,44	4,14	24,73	10,33	1,36	40,70	47,61
Misača	61,95	3,93	20,85	9,77	3,50	—	—
Orašac	52,51	3,35	20,82	14,16	9,16	33,97	46,68
Otročka reka	51,14	4,21	23,62	15,29	5,74	54,91	41,96
Poljanačka Planina	50,22	3,72	19,37	17,40	9,29	39,90	33,41
Ravnaja	55,69	3,50	21,58	14,38	4,85	35,37	45,20
Sibnica	47,50	3,54	28,21	15,07	5,68	41,12	38,08
Ćelije	45,33	3,42	23,83	18,30	9,12	40,30	32,23
Paraffinschiefer.							
Subotinci	47,23	6,80	12,13	3,90	29,94	49,36	16,80
Mijonica	17,09	2,32	12,60	1,70	66,23	29,61	2,48
Orašac	39,26	5,24	10,94	2,20	42,36	—	—
Bovan	34,84	4,77	8,82	0,93	50,87	—	—

Der Paraffinschiefer aus Subotinci gab bei trockener Destillation folgende Werthe:

Theer	34,00	Proc.
Wasser	8,00	"
Asche	29,25	"
Kohle (in der Asche)	17,28	"
Gas	11,47	"

Der Schiefer hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	47,23	Proc.
Wasserstoff	6,80	"
Sauerstoff (+ N)	12,13	"
Wasser	3,90	"
Asche	29,94	"

H. Bunte[1]) theilt folgende Kohlenanalysen mit:

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 863.

Chemische Zusammensetzung der wichtigsten deutschen Gaskohlen.

Kohlen-Zeche	Elementar-Zusammensetzung.											Verkokung.								
	100 Theile Rohkohle enthalten:								100 Theile Kohlensubstanz enthalten:			100 Theile Rohkohle geben:			100 Theile Kohlensubstanz geben:		100 Theile flüchtiger Bestandtheile enthalten:			100 Theile Koks enthalten Asche
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Schwefel	Stickstoff	Wasser	Asche	Kohlensubstanz	C	H	O + S + N	Koks	Nichtflücht. Kohlenstoff	Flüchtige Bestandtheile	Koks	Flüchtige Bestandtheile	C	H	O + S + N	
Schlesische Kohlen.																				
Oberschlesien:																				
Guidogrube	80,37	4,86	7,12	0,94	1,32	2,75	2,64	94,61	84,95	5,14	9,91	65,3	62,66	31,95	66,23	33,77	55,43	15,21	29,36	4,04
Königin-Louisengr.	79,79	4,92	7,01	0,80	1,37	2,19	3,92	93,89	84,98	5,24	9,78	66,0	62,08	31,81	66,12	33,88	55,67	15,47	28,86	5,94
Königin-Louisengr. Pochhamer Flötz (Berlin)	79,72	4,89	7,26	0,71	1,38	2,88	3,16	93,96	84,85	5,20	9,95	64,8	61,64	32,32	65,60	34,40	55,94	15,13	28,93	4,88
Königin-Louisengr. Poremba Flötz (Berlin)	80,29	4,87	6,71	0,71	1,46	2,43	3,53	94,04	85,38	5,18	9,44	64,6	61,07	32,97	64,94	35,06	58,30	14,77	26,93	5,46
Deutschlandgrube	79,67	4,88	7,47	0,89	1,27	2,93	2,89	94,18	84,59	5,18	10,23	63,8	60,91	33,27	64,67	35,33	56,39	14,67	28,94	4,53
Florentine	77,27	4,75	8,99	0,60	1,27	4,14	2,98	92,88	83,20	5,11	11,69	62,5	59,52	33,36	64,08	35,92	53,21	14,24	32,55	4,77
Orzesche	74,04	5,20	8,85	1,15	1,33	3,55	5,88	90,57	81,75	5,74	12,51	59,7	53,82	36,75	59,42	40,58	55,02	14,15	30,83	9,85
Niederschlesien:																				
Glückhilfgrube Wrangel und v. d. Haydtschacht	79,72	4,77	4,00	1,19	1,07	2,05	6,74	91,21	87,40	5,23	7,37	68,8	62,06	29,15	68,04	31,96	60,58	16,37	23,05	9,80
Friedenshoffnunggr. (Charlottenburg)	79,88	4,98	5,58	1,25	1,14	1,35	5,82	92,83	86,05	5,36	8,59	66,9	61,08	31,75	65,80	34,20	59,21	15,69	25,10	8,70
Ostrau-Karwiner Gas-Kohle	76,98	4,94	6,82	0,84	1,09	1,95	7,38	90,67	84,90	5,45	9,65	65,8	58,42	32,25	64,43	35,57	57,55	15,32	27,13	11,22
Dombrauer Gaskohle (Budapest)	79,10	5,08	7,18	0,82	1,20	2,45	4,17	93,38	84,71	5,44	9,85	62,8	58,63	34,75	62,79	37,21	58,91	14,62	26,47	6,64

Kohlen-Zeche.	Elementar-Zusammensetzung. 100 Theile Rohkohle enthalten:								100 Theile Kohlensubstanz enthalten:			Verkokung. 100 Theile Rohkohle geben:			100 Theile Kohlensubstanz geben:		100 Theile flüchtiger Bestandtheile enthalten:			100 Theile Koks enthalten Asche
	C	H	O	S	N	H_2O	Asche	Kohlensubstanz	C	H	O + S + N	Koks	Nichtflücht. Kohlenstoff	Flüchtige Bestandtheile	Koks	Flüchtige Bestandtheile	C	H	O + S + N	
Westfälische Kohlen.																				
Rhein-Elbe-Alma .	79,82	4,96	4,79	0,82	1,25	3,00	5,36	91,64	87,10	5,41	7,49	69,9	64,54	27,10	70,43	29,57	56,39	18,30	25,31	7,67
Pluto	71,93	4,51	5,30	1,56	1,32	2,42	12,96	84,62	85,00	5,33	9,67	72,1	59,14	25,48	69,89	30,11	50,20	17,70	32,10	17,98
Bonifacius . . .	73,28	4,63	4,93	1,50	1,46	2,74	11,46	85,80	85,41	5,40	9,19	70,2	58,74	27,06	68,46	31,54	53,73	17,11	29,16	16,32
Wilhelmine Victoria	75,85	4,74	5,81	0,92	1,46	2,60	8,62	88,78	85,44	5,34	9,22	69,4	60,78	28,00	68,46	31,54	53,82	16,93	29,25	12,42
Hannibal	76,20	4,80	5,31	1,68	1,42	2,20	8,39	39,41	85,22	5,37	9,41	69,3	60,91	28,50	68,12	31,88	53,65	16,84	29,51	12,11
Consolidation . . .	78,94	5,21	5,19	0,88	1,52	1,64	6,62	91,74	86,05	5,68	8,27	69,0	62,38	29,36	68,00	32,00	56,40	17,75	25,85	9,59
Hibernia	82,97	5,08	5,29	0,81	1,53	2,10	2,22	95,68	86,72	5,31	7,97	67,2	64,98	30,70	67,91	32,09	58,60	16,55	24,85	3,30
Zollverein	83,33	5,11	5,76	1,20	1,58	0,97	2,05	96,98	85,93	5,27	8,80	67,8	65,75	31,23	67,80	32,20	56,29	16,36	27,35	3,02
Dahlbusch . . .	81,04	5,20	5,04	0,82	1,57	2,12	4,21	93,67	86,52	5,55	7,93	67,6	63,39	30,28	67,67	32,33	58,29	17,17	24,54	6,23
Unser Fritz . . .	74,80	4,75	6,10	0,85	1,39	2,46	9,65	87,89	85,11	5,40	9,49	68,4	58,75	29,14	66,85	33,15	55,08	16,30	28,62	14,11
Königsgrube . . .	78,93	5,11	5,74	0,94	1,42	2,00	5,86	92,14	85,66	5,55	8,79	66,7	60,84	31,30	66,03	33,97	57,80	16,32	25,88	8,79
Hansa	79,16	5,16	5,67	1,85	1,53	1,95	4,68	93,37	84,78	5,53	9,69	66,0	61,32	32,05	65,67	34,33	55,66	16,10	28,24	7,09
Holland	77,81	4,96	6,77	1,47	1,48	1,40	6,11	92,49	84,13	5,36	10,51	66,6	60,49	32,00	65,40	34,60	54,12	15,50	30,38	9,17
Hugo	79,73	5,22	6,75	0,88	1,43	1,65	4,34	94,01	84,81	5,55	9,64	65,7	61,36	32,65	65,27	34,73	56,26	15,99	27,75	6,61
Friedrich der Grosse	79,66	5,13	5,90	1,32	1,65	1,98	4,36	93,66	85,05	5,48	9,47	65,0	60,64	33,02	64,75	35,25	57,60	15,54	26,86	6,71
Bismarck	68,15	4,46	6,54	1,56	1,26	5,10	12,93	81,97	83,14	5,44	11,42	65,4	52,47	29,50	64,01	35,99	53,16	15,12	31,72	19,77
Ewald	77,38	5,04	5,57	0,82	1,54	2,78	6,87	90,35	85,64	5,58	8,78	63,0	56,13	34,22	62,13	37,87	62,10	14,73	23,17	10,90

Kohlen-Zeche	Elementar-Zusammensetzung.											Verkokung.								
	100 Theile Rohkohle enthalten:								100 Theile Kohlensubstanz enthalten:			100 Theile Rohkohle geben:			100 Theile Kohlensubstanz geben:		100 Theile flüchtiger Bestandtheile enthalten:			100 Theile Koks enthalten Asche
	C	H	O	S	N	H_2O	Asche	Kohlensubstanz	C	H	O + S + N	Koks	Nichtflücht. Kohlenstoff	Flüchtige Bestandtheile	Koks	Flüchtige Bestandtheile	C	H	O + S + N	
Saarkohle.																				
Heinitz I.	77,29	4,97	7,48	0,72	1,06	2,00	6,48	91,52	84,45	5,43	10,12	66,4	59,92	31,60	65,47	34,53	54,97	15,73	29,30	9,76
Sächsische Kohlen.																				
Plauen'scher Grund v. Burgk'sche Kohlenwerke	69,29	4,73	5,35	1,73	1,32	4,00	13,58	82,42	84,07	5,74	10,19	64,0	50,42	32,00	61,17	38,83	58,97	14,78	26,25	21,22
Hohndorf-Bokwa. Vereinigtes Feld (Leipzig)	73,51	4,74	7,26	1,21	1,21	8,60	3,47	87,93	83,60	5,39	11,01	59,1	55,63	32,30	63,27	36,73	55,36	14,67	29,97	5,87
Erzgebirg. Verein	67,87	4,89	7,88	1,05	1,20	6,93	10,18	82,89	81,88	5,90	12,22	58,9	48,72	34,17	58,78	41,22	56,04	14,31	29,65	17,01
Vereinsglück Zwickau	72,55	4,81	8,48	0,78	1,21	8,85	3,32	87,83	82,60	5,48	11,92	54,2	50,88	36,95	57,93	42,07	58,65	13,02	28,33	6,13
Zwickau-Brückenschacht (Dresden)	73,27	5,42	7,08	1,27	1,27	6,72	4,97	88,31	82,97	6,14	10,89	56,0	51,03	37,28	57,78	42,22	59,66	14,54	25,80	8,88
Zwickau-Oberhohndorf. Wilhelmschacht	72,70	5,08	7,92	0,89	1,27	8,15	4,04	87,81	82,79	5,73	11,48	54,4	50,36	37,45	57,35	42,65	59,65	13,43	26,92	7,43
Bürgergewerkschaft	68,75	4,91	7,70	2,13	1,22	7,79	7,50	84,71	81,16	5,80	13,04	54,9	47,40	37,31	55,96	44,04	57,22	13,16	29,62	13,66
Böhmische Kohlen.																				
Sulkow	72,59	4,92	7,81	0,73	1,35	6,80	5,80	87,40	83,06	5,63	11,31	58,6	52,80	34,60	60,41	39,59	57,20	14,22	28,58	9,60
Thurn u. Taxis	71,97	5,36	8,11	0,71	1,36	5,61	6,88	87,51	82,24	6,13	11,63	56,6	49,72	37,79	56,82	43,18	58,88	14,18	26,94	12,16

An verschiedenen Orten verwendete Gaskohle gleicher Bezeichnung.

Kohlen-Zeche.	Elementarzusammensetzung.									Verkokung.				
	100 Theile Rohkohle enthalten:						100 Theile Kohlensubstanz enthalten:			100 Theile Rohkohle geben:			100 Theile Kohlensubstanz geben:	
	C	H	O + S + N	H_2O	Asche	Kohlensubstanz	C	H	O + S + N	Koks	Fixen Kohlenstoff	Flüchtige Bestandtheile	Koks	Flüchtige Bestandtheile
Westfälische Kohlen.														
Pluto (Bochum)	81,81	5,19	8,10	1,90	3,00	95,10	86,02	5,46	8,52	66,3	63,30	31,80	66,56	33,44
„ (Elberfeld)	77,83	4,94	8,22	1,98	7,03	90,99	85,54	5,43	9,03	65,6	58,57	32,42	64,37	35,63
„ (Dessau)	80,25	5,16	8,58	2,43	3,58	93,99	85,38	5,49	9,13	66,1	62,52	31,47	66,52	33,48
„ (Magdeburg) . . .	78,82	5,10	8,83	2,75	4,50	92,75	84,98	5,50	9,52	66,1	61,60	31,15	66,42	33,58
„ (Köln)	71,93	4,51	8,18	2,42	12,96	84,62	85,00	5,33	9,67	72,1	59,14	25,48	69,89	30,11
Hansa (Elberfeld) . . .	79,16	5,16	9,05	1,95	4,68	93,37	84,78	5,53	9,69	66,0	61,32	32,05	65,67	34,33
„ (Barmen)	78,78	5,17	9,71	1,90	4,44	93,66	84,11	5,52	10,37	64,8	60,36	33,30	64,45	35,55
„ (Union Dortmund) .	79,52	5,23	9,83	2,08	3,34	94,58	84,08	5,53	10,39	68,3	64,96	29,62	68,68	31,32
Hugo (Barmen)	79,73	5,22	9,06	1,65	4,34	94,01	84,81	5,55	9,64	65,7	61,36	32,65	65,27	34,73
„ (Magdeburg) . . .	80,67	5,42	9,11	1,70	3,10	95,20	84,74	5,69	9,57	64,6	61,50	33,70	64,60	35,40
Wilhelmine Victoria.														
(Barmen)	78,45	5,21	8,13	1,95	6,26	91,79	85,47	5,68	8,85	67,2	60,94	30,85	66,39	33,61
(Hildesheim)	79,82	5,17	8,43	1,85	4,73	93,42	85,44	5,53	9,03	67,4	62,67	30,75	67,08	32,92
(Köln)	75,85	4,74	8,19	2,60	8,62	88,78	85,44	5,34	9,22	69,4	60,78	28,00	68,46	31,54

Bildung der Steinkohle. W. Spring[1]) entnahm in der Grube Sainte-Gilles bei Lüttich dem Liegenden und Hangenden eines Kohlenflötzes in verschiedenen Entfernungen von der Kohle aber in gleichen Abständen (0,5 Meter) von einander Gesteinsproben, löste die mineralischen Bestandtheile mit Flusssäure und bestimmte das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Rückstande. Es ergab sich, dass im Liegenden Kohlenstoff und Wasserstoff nahezu in demselben Verhältnisse vertreten sind, wie in der Kohle selbst. Im Hangenden nimmt mit wachsender Entfernung vom Flötze der Wasserstoff im Verhältnisse zum Kohlenstoff ab. Dieses deutet darauf, dass die Bildung der Steinkohle nicht durch einen Destillationsprocess erfolgte, durch welchen die wasserstoffreicheren Produkte in grössere Entfernung von dem Flötze geführt worden wären, sondern dass eine Vermoderung ähnlich dem Vorgange der Torfbildung stattgefunden hat. Wenn ein Torfmoor, welches das Material zum Kohlenflötze lieferte, durch Anschwemmungen bedeckt wurde, so fand der atmosphärische Sauerstoff noch immer Zutritt in die oberen mit Mineralstoffen vermengten Schichten und beraubte die Pflanzenstoffe vorzugsweise des Wasserstoffes. Die tausendfachen Verschiedenheiten, welche an Steinkohlen beobachtet werden, können besser aus dem mehr oder minder vollständigen Schutze, welchen die Bedeckung gegen das Eindringen des Sauerstoffes bot, erklärt werden, als durch Unterschiede der Pflanzenarten, welche das Material bildeten.

Schlagwetter untersuchte B. Franke[2]) nach einem mangelhaften Verfahren. Auffallend ist auch die Art und Weise, wie derselbe aus einem Gasgemenge die Kohlensäure nach unten, das Methan nach oben wandern lässt.

Den Feuchtigkeitsgehalt der Grubenwetter bestimmte R. Nasse[3]); er zeigt, dass die eingeführte Frischluft in Folge der Erwärmung stark austrocknend wirkt.

Einen Dampftellertrockenapparat für Braunkohle beschreibt P. Häuser (D. R. P. Nr. 42 576 u. 42 581)[4]).

Der Trockenapparat für Braunkohle von G. Recknagel (D. R. P. Nr. 43 873) besteht aus zwei 2,5 Meter hohen und 1,4 Meter weiten Behältern *A* (Fig. 1 u. 2 S. 10), welche mit gleichmässig vertheilten Löchern versehen sind. In der Längsachse jeder dieser Mäntel ist ein gelochtes Rohr *B* von 26 Centimeter Durchmesser angebracht. In den Zwischenraum zwischen diesem inneren Rohr und dem Mantel werden die zu trocknenden Kohlen gebracht, dann wird warme Luft von unten und oben in das innere Rohr *B* eingeblasen. Da die Mäntel unten und oben geschlossen sind, entweicht die Luft, nachdem sie die Kohlen bestrichen hat, durch die Löcher des Mantels. Da die Kohlen während des

1) Bull. soc. chem. 49 S. 11.
2) Journ. f. prakt. Chemie 37 S. 113.
3) Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 179.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 263.

Trocknens zusammensintern, ist dafür gesorgt, dass diejenigen (oberen) Löcher des Rohres, an welchen Kohlen nicht mehr anliegen, verschlossen werden. Zu diesem Zweck hat das Rohr *B* oben einen nicht gelochten Fortsatz *F* von 0,5 Meter Länge, in welchen ein ebenso langer Stutzen *H* ohne Reibung passt. Dieser Stutzen ist an seinem unteren Ende mit zwei Armen versehen, welche durch einen Schlitz des Rohres *B* nach aussen führen und nach Art eines Schwimmers auf den Kohlen aufliegen, so dass der Rohrstutzen durch sein Gewicht mit den Kohlen zugleich sinkt und so die oberen Löcher des Rohres *B* verschliesst. Zum Einblasen der Luft dient ein Schraubengebläse *S*, welches sich auf der einen Seite saugend an den Raum anschliesst, in welchem heisse Luft vorräthig ist, auf der anderen Seite aber mit einem cylindrischen senkrecht zur Axe abgeschlossenen Ansatz *V* versehen ist. Dieser cylindrische Ansatz besitzt vier Rohransätze *T*, deren Achsen in einer zur Gebläseachse senkrechten Ebene liegen, und welche, durch Rohre verlängert, bestimmt sind, die von der Schraube in den angesetzten Cylinder (Windkessel) eingepresste Luft nach den zwei Kohlenbehältern zu führen.

Fig. 1.

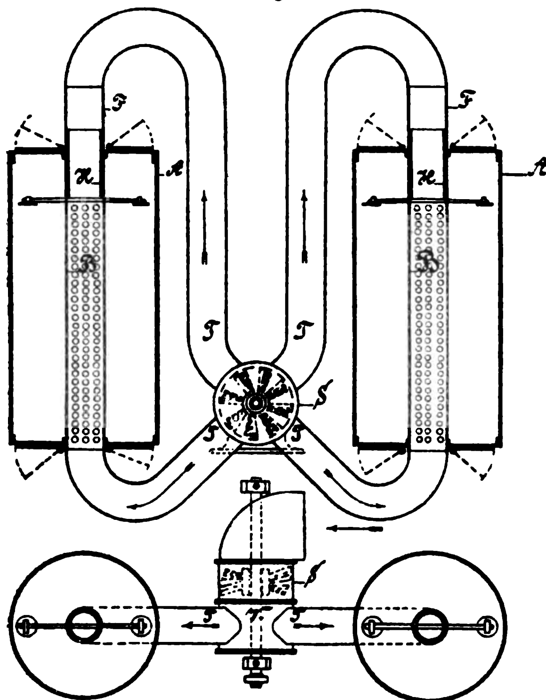


Fig. 2.

Eine Einrichtung zum Auffangen und Ansammeln des Staubes bei der Förderung getrockneter Kohle beschreibt G. Dorn (D. R. P. Nr. 41 121).

Nusswürfelkohlen wollen G. Spiecker und F. Huppe (D. R. P. Nr. 41 118) vor Verwitterung schützen, indem sie dieselben mit einer Colophoniumlösung überziehen. Abfallkohlen sollen mit einer Mischung von Aetzkalk und Borsäure zu Presskohlen verarbeitet werden.

Kohlenpressen werden von J. Binon (D. R. P. Nr. 40 163),

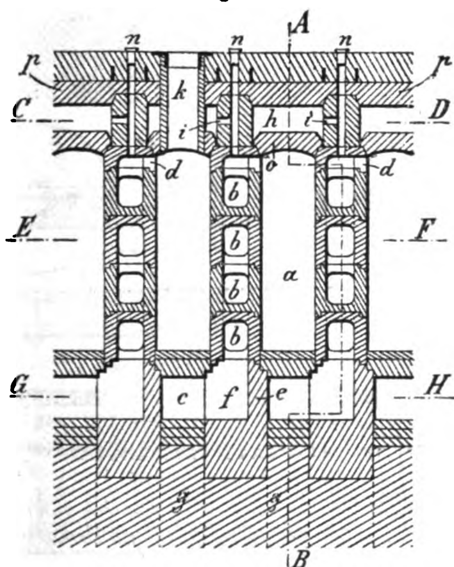
S. Quast (D. R. P. Nr. 41 088), R. Fallnicht (D. R. P. Nr. 43 593 u. 44 346) und C. Audouy (D. R. P. Nr. 42 792) beschrieben.

Die Zünderkohle zu Heizzwecken von H. Gründler (D. R. P. Nr. 40 280) soll sich mittels Streichholzes sofort gleichmässig entzünden lassen und ohne Rauch und Geruch eine feste Gluthmasse geben, welche längere Zeit hindurch (70 Grm. etwa $2^1/_2$ Stunden lang) in voller Gluth verbleibt. Zur Herstellung derselben werden annähernd 700 Th. feines Holzkohlenpulver, 100 Th. feiner Kalisalpeter und 300 Th. Nitroxylin oder hochnitrirtes Sägemehl trocken gut mit einander vermengt. Alsdann werden 60 Th. Leiocom, d. i. Getreidestärke, welche in einer Trommel so lange geröstet wird, bis sie nach frisch gebackenem Brod riecht und eine bräunliche Farbe angenommen hat, zu Syrup gekocht, obigem Gemenge als Bindemittel zugesetzt und mit demselben gleichmässig vermengt. Die Masse wird dann in Formen gebracht, gepresst und getrocknet. (?)

W. H. Lindsay (Engl. P. 1886 Nr. 13 985) mischt zur Herstellung von Presskohlen Kohlenpulver mit 5 Proc. Kalk und vermengt mit einer 1proc. Lösung von Leim, Gummi oder Zucker.

Koksofen mit Wärmespeicher beschreibt C. Otto[1]).

Fig. 3.



Bei dem Koksofen von J. Quaglio (D. R. P. Nr. 41 566) ist die Kohlenkammer *a* (Fig. 3 bis 9) mit Deckplatten *o* und *p* und Füllöchern *k* versehen. Die Kohlendestillationsgase treten bei gewöhnlichem Betrieb durch Oeffnung *d* in die Hohlpfeiler *b*, verbrennen dort mit der durch *m* eintretenden, in *h* vorgewärmten und durch *i* zugeführten Luft und ziehen durch die zwischen den Grundpfeilern *e* befindlichen Schlitze *f* in den Bodenkanal *c* und durch *g* nach dem Schornstein. Bei Gewinnung der Nebenprodukte werden die Oeffnungen *d* geschlossen, die Gase durch *l* abgesaugt, gekühlt und durch die Röhren *n* dem Ofen wieder zugeführt.

1) D. R. P. Nr. 42473; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *297.

Bei Wänden mit abwechselnden Löchern ist nur eine Form (Fig. 4) nothwendig. Den ganzen Stein durchzieht ein wagrechter Kanal, an der einen Horizontalwand ist ein Loch in der Mitte und zwei Stege aussen,

Fig. 4.

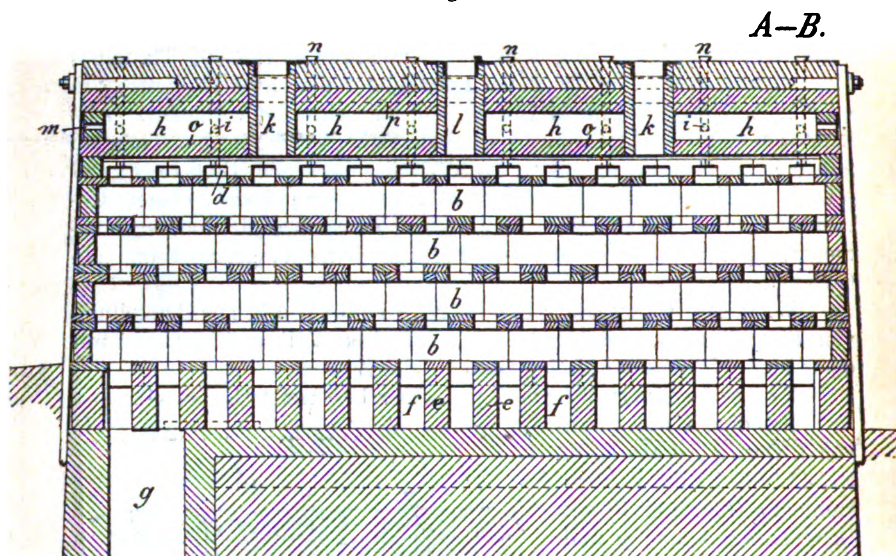
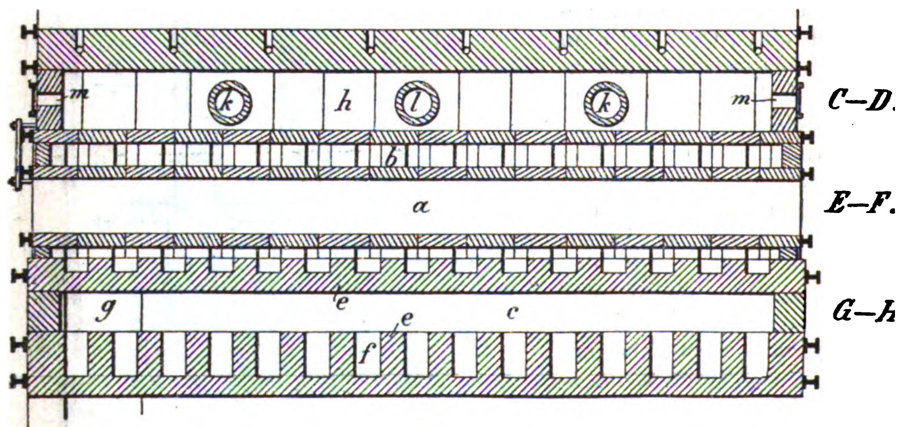
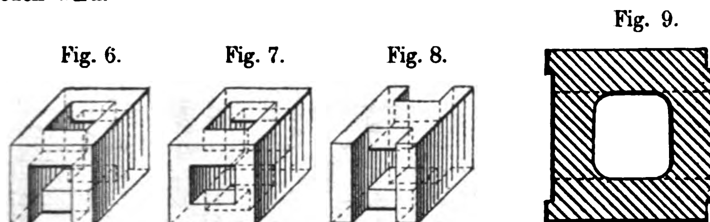


Fig. 5.



an der entgegengesetzten ein Doppelsteg in der Mitte und zwei Schlitze aussen. Will man in der Hohlwand aber Loch unter Loch setzen, so sind zwei Formen Steine nöthig, eine Reihe Mittelloch oben und unten (Fig. 5 und 6). Obwohl die Steine auch mit glatten Flächen guten Ver-

band geben, empfiehlt es sich doch, den Querschnitt nach Fig. 7 mit über einander greifenden Leisten zu nehmen, wodurch jede Verschiebung vermieden wird.


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Koksofen mit Gewinnung der Nebenprodukte beschreibt Th. Bauer (D. R. P. Nr. 41 901; vgl. J. 1887. 21).

Ueber das Ausbringen der oberschlesischen Kokereien werden in der Statistik der oberschlesischen Berg- und Hüttenwerke für 1886 folgende Angaben (Proc.) gemacht:

	Gesammt-ausbringen 1886	Stückkoks 1886	Gesammt-ausbringen 1885	Stückkoks 1885
a) Stehende Kammern (Appoltöfen).				
Donnersmarckhütte	67,34	58,59	66,53	57,24
Florentinegrube	64,82	55,38	65,06	56,07
b) Liegende Kammern.				
Friedenshütte, Syst. Wintzek (auf gewaschene Kohlen bezogen)	68,51	58,67	70,96	64,91
Julienhütte, Syst. Wintzek u. Coppée (auf ungewaschene Kohlen bezogen)	62,87	53,90	66,95	62,50
Orzesche, Syst. Coppée, mit Oberflächen-Stampfen d. Ladung aus gewasch. Kohlen	48,67	40,46	58,88	45,62
Poremba, Syst. Dr. Otto, Stampfverfahren nach Quaglio	66,97	58,10	60,39	—
c) Kuppelöfen.				
Erbreich'sche Koksanstalt, Siemianowitzer	56,30	50,03	57,74	52,36
d) Schaumburger Oefen u. Meiler.			59,19	51,92
Laurahütte	54,31	51,20	54,77	51,80

Behandelt sind in der Statistik 14 Kokereien — hierunter eine nur geschätzt — mit

31 Appoltöfen mit 558 Kaminen,
26 Batterien mit liegenden 1129 Kammern
152 Kuppelöfen,
43 Schaumburger Oefen und
104 Meilern.

Koksfabrikation im Oberbergamtsbezirke Dortmund. F. Simmersbach[1]) bespricht die Herstellung und Absatzverhältnisse des westfälischen Koksgewerbes. Die Selbstkosten des Koksbrennens betrugen

1) Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1887 S. 277.

für 1886 im Mittel an unmittelbaren Fabrikationskosten (in Pfennigen) für 1 Tonne Koks

Gruppe	Löhne und Meistergehalt	Materialien	Reparaturen	Amortisation und Zinsen	Generalia und Steuern	Krankenkasse und Unfall-versicherung	Summe
Dortmund . .	80,6	5,4	2,7	40,—	11,—	3,—	142,70
Bochum . . .	70,7	15,2	6,—	7,5	25,5	2,80	127,70
Essen	77,6	13,—	2,—	31,—	13,—	2,66	138,26
Mittel	76,3	11,2	3,56	26,1	16,5	2,82	136,48

Rechnet man, um die Selbstkosten der Koksfabrikation überhaupt zu finden, den Kohlenpreis und zwar in 1886 zum Syndicats-Ansatze von 4 Mark für 1 Tonne hinzu, so bewerthet sich die Kohlenfüllung bei 70 Ausbringen (143:100) auf 5,72 Mark für 1 Tonne Koks, und kostet demgemäss 1 Tonne Koks im Mittel 7,08 Mark.

Die Koksofenanlage der Shamrock-Grube (D. R. P. Nr. 37 280) bewährt sich [1]). Die Kohle der Shamrock-Zeche wird in Bienenkorböfen von 4 Tonnen Einsatz verkokt. Es sind gegenwärtig auf Shamrock 28 Koksöfen nach dem neuen System umgebaut, welche in Doppelreihe angeordnet sind, so dass die Luftheizer (Siemens'sche Regeneratoren wie beim Koksofen Patent Otto-Hoffmann) zwischen den Oefen liegen; die Heizung erfolgt durch das gewonnene Gas, welches mit erhitzter Luft verbrannt wird. Von den zwei nebeneinander liegenden Lufterhitzern nimmt der eine die Wärme der Verbrennungsprodukte unter der Sohle auf, während der andere die aufgespeicherte Wärme an die zur Verbrennung der Gase eingeführte Luft abgibt. Es gehen mithin von jeder einzelnen Ofensohle zwei Kanäle ab, wovon der eine die unter der Sohle gebildeten Verbrennungsprodukte abführt, während der andere der Sohle die erhitzte Luft zuführt, welche bei Eintritt unter die Sohle mit den zurückkehrenden Gasen zusammentrifft. Die Verbrennungsprodukte gehen nach dem einen Lufterhitzer, während die zur Verbrennung des Gases erforderliche Luftmenge den zweiten Lufterhitzer durchstreicht, sich dort erhitzt und nach der Sohle geblasen wird. Die Zugrichtung des Luft-, bezw. Gasstromes wird durch Wechselklappen geändert. Die sich aus dem Kokskuchen entwickelnden Gase treten in den Scheiteln der Oefen in eine gemeinschaftliche Vorlage, aus welcher sie durch eine Gaspumpe abgesaugt werden; zwischen Vorlage und Gaspumpe befinden sich die Kühl- und Waschapparate zur Reinigung der Gase von Theer und Ammoniak, und drückt die Gaspumpe die gereinigten Gase durch Rohrleitungen unter die Oefen zurück. — Die Shamrock-Kohle, welche auf 1000 Kilogrm. 244 Kubikm. Gas gibt, liefert die besten westfälischen

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1887 S. 467.

Patentkoks, welche noch immer die höchsten Preise von 8 bis 9 Mark für die Tonne erzielen; das Ausbringen der Koks, welche in 55 Stunden gar gebrannt werden, hat sich in den neuen Oefen von 65 auf 80 Proc. erhöht, während zugleich an Theer 5 bis 6 Proc., an Ammoniak (auf Sulfat bezogen) 2 Proc. gewonnen werden.

Brennstoffuntersuchung.

Zur Aschenbestimmung im Koks mischt F. Stolba[1]) 1 Grm. der möglichst fein gepulverten Probe mit 1 Grm. Silberstaub, welcher aus Chlorsilber auf nassem Wege reducirt ist, und erhitzt im Platintiegel auf Rothglut. Die Verbrennung soll durch diesen Zusatz erheblich beschleunigt werden.

Zur Bestimmung des Schwefels mischt er 1 Grm. feinstgepulverte Kohle oder Koks mit 1 Grm. Silberpulver und 1 Grm. Kaliumcarbonat und erhitzt bis nach 20 bis 30 Minuten die Kohle verbrannt ist. Der Rückstand wird mit Ammoniumnitrat erwärmt und nach dem Erkalten die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt.

Zur Bestimmung des Schwefels in Koks soll die Probe nach L. Blum[2]) mit einer Mischung aus 16 Th. Chlornatrium, 8 Th. Salpeter und 4 Th. Soda geschmolzen werden.

Zur Bestimmung des Brennwerthes macht F. J. Rowan[3]) den — keineswegs neuen — Vorschlag, feste Brennstoffe zu entgasen und aus der Analyse des festen Rückstandes und des gebildeten Gases den Brennwerth zu berechnen, flüssige Brennstoffe aber, erforderlichenfalls unter Mitwirkung von Wasserdampf, zu vergasen und nun das Gas zu untersuchen. (Er übersieht dabei, dass bei der Entgasung und Vergasung zweifellos Wärme gebunden wird, dass daher die Untersuchung, in obiger Weise ausgeführt, viel zu hohe Werthe liefert, also falsch ist.)

Scheurer-Kestner[4]) bestimmte den Brennwerth verschiedener Kohlenproben aus den Becken von Nord, Pas-de-Calais und Charleroi. Die Proben wurden in kleinen Stücken in einem Strom von reinem Sauerstoff verbrannt, welcher so stark war, dass die Bildung brennbarer Gase angeblich fast vollständig vermieden wurde. Unter diesen Bedingungen soll in dem Calorimeter nur wenig Kohlenstoff zurückbleiben; bei der Berechnung der erhaltenen Wärmeeinheiten ist der nicht verbrannte Kohlenstoff oder der in der Asche verbleibende Koks berücksichtigt. Bei früheren Versuchen wurde die Kohle, zur Erlangung einer Mittelprobe, gepulvert; dies soll jedoch unnöthig sein, da die verschiedenen Theile von Kohlenstücken aus demselben Lager in Betreff ihrer Verbrennungswärme nicht merklich von einander abweichen (?), wenn man die Aschengehalte berücksichtigt. — Benutzt wurde ein Calorimeter

1) Listy chem. 12 S. 63 u. 203.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 445.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 195.
4) Compt. rend. 106 S. 1092 u. 1230.

von Favre und Silbermann[1]). Die Resultate sind auf Wasserdampf als Verbrennungsprodukt bezogen. Bei der Berechnung des Brennwerthes ist daher der Werth 29 087 für Wasserstoff benutzt. Der Sauerstoff wurde feucht angewandt. Um die auf Wasser bezogenen Erfahrungswerthe auf Wasserdampf umzurechnen, multiplicirt man 5413, d. h. 34 500—29 087 mit dem Wasserstoffgehalt der Kohle und zieht das Ergebniss von den auf Wasser bezogenen W.-E. ab; betragen diese z. B. 9000 und der Wasserstoffgehalt 4, so hat man:

0,04 . 5413 = 216,5 und 9000—216,5 = 8783,5 W.-E.

4 Proben aus dem Becken von Nord (I bis IV) und Charleroi (V bis X) ergaben:

I. Fette Kohle von Anzin. Grube Lebret.
II. Magere „ „ „ „ Lambrecht.
III. „ „ „ „ „ Saint-Louis.
IV. „ „ „ Aniche.
V. „ „ „ Bascoup I.
VI. „ „ „ Sart-les-Moulins I.
VII. Ungewaschene Kohle von Gilly-les-Charleroi u. Viviers.
VIII. Mittelfette Kohle von Monceau-Fontaine-Martinez. Grube Monceau.
IX. Magere Kohle von Bascoup II.
X. „ „ „ Sart-les-Moulins II.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Fester Kohlenstoff	77,2	86,2	82,2	84,8	84,42	84,13	86,71	82,71	82,79	85,74
Flüchtiger „	7,3	6,0	1,8	4,6	7,66	3,01	3,75	0,57	2,11	7,9[illegible]
Gesammt „	84,5	92,2	84,0	89,4	92,08	87,14	90,46	83,28	84,90	93,7[illegible]
Wasserstoff	4,2	4,0	3,7	4,0	6,04	6,31	3,76	3,98	4,58	4,1[illegible]
Stickstoff	—	0,9	0,7	0,6	0,84	0,84	0,65	0,89	0,69	0,7[illegible]
Sauerstoff	11,3	2,9	11,6	6,0	1,04	5,71	5,13	11,85	9,83	1,4[illegible]
Flüchtige Stoffe	22,8	13,79	17,78	15,25	15,58	15,87	13,29	17,29	17,21	14,2[illegible]
Koks	Fest	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Pulv.	Fest	Pulv.	
Zusammensetzung des flüchtigen Theils:										
Kohlenstoff	31,9	43,8	10,2	30,2	49,3	18,9	28,2	3,3	12,2	56,[illegible]
Wasserstoff	18,5	29,3	20,8	26,3	38,5	39,8	28,2	23,2	26,6	28,[illegible]
Sauerst. u. Stickst.	49,6	26,9	69,0	43,5	12,2	41,3	43,6	73,5	61,2	15,[illegible]
Brennwerth	9257	8664	8460	8522	8639	8460	8553	8499	8437	843[illegible]
Die Berechnung des Brennwerths ergibt:										
A. d. Elementen	8048	8625	7861	8376	9199	8870	8406	7849	8194	876[illegible]
Nach Dulong	7641	8518	7441	8159	9161	8665	8221	7459	7844	870[illegible]
Nach Cornut	8276	8799	7916	8512	9419	8960	8549	7908	8259	899[illegible]

Kohlenproben aus dem Becken von Pas-de-Calais ergaben:

I. Fette Kohle von Courrières.
II. Mittelfette Kohle von Noeud. Grube I.
III. Fette Kohle von Dourges I.
IV. „ „ „ Courcelles-les-Lens.
V. Magere „ „ der Grube Douvrin (Lens).
VI. Fette „ „ Dourges II.
VII. „ „ „ „ III.
VIII. „ „ „ Lens.
IX. Magere „ „ Meurchin.
X. Fette „ „ Béthune.
XI. Magere „ „ Douvrin.

1) Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 153 u. 398.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Fester Kohlenstoff	76,32	79,75	78,60	76,27	87,34	78,29	75,74	72,25	86,63	69,39	86,48
Flücht. „	14,57	3,21	13,15	9,93	3,84	3,98	6,01	14,30	4,02	15,56	1,07
Gesammt „	90,89	82,96	91,75	86,20	91,18	82,27	81,75	86,55	90,65	84,95	87,55
Wasserstoff	4,07	3,42	3,13	3,93	3,96	4,89	5,41	3,83	3,76	6,35	3,77
Stickstoff	0,94	0,64	0,91	0,93	0,41	0,89	0,79	0,91	0,69	0,90	0,60
Sauerstoff	4,10	12,98	4,21	8,94	4,45	11,86	12,05	8,71	4,90	7,80	8,08
Flüchtige Antheile	23,68	20,25	21,40	23,73	12,66	21,71	24,26	27,75	13,37	30,61	13,52
Koks	Aufgebläht	Stücke	Aufgeb.	Aufgeb.	Pulv.	Aufgeb.	Aufgeb.	Aufgeb.	Pulv.	Aufgeb.	Pulv.
Zusammensetzung der flüchtigen Stoffe:											
Kohlenstoff	61,7	67,5	61,5	42,1	30,5	18,4	24,7	51,7	30,0	50,9	7,8
Wasserstoff	17,3	15,7	14,7	16,5	31,6	23,0	22,3	13,7	28,0	20,5	28,0
Sauerstoff u. Stickstoff	21,0	16,8	23,8	41,4	37,9	58,6	53,0	34,6	42,0	28,6	64,2
Verbrennungswärme (gefund.)	8814	8790	8726	8647	8642	8634	8562	8446	8438	8360	8340
Berechnung der Verbrennungswärme:											
[illegible]	8509	7694	8320	8104	8508	8091	8174	8103	8414	8704	8167
N. Dulong	8274	7234	8170	7785	8337	7662	7754	7784	8237	8423	7876
N. Cornut	8963	7773	8725	8941	8620	8218	8357	8544	8535	9184	8207

Der Brennwerth der Brennstoffe kann somit nicht aus der Elementarzusammensetzung berechnet, sondern nur calorimetrisch bestimmt werden.

F. Fischer[1]) macht auf den Werth der Brennstoffe aufmerksam. Der Verbrauch an fossilen Brennstoffen auf der Erde hat sich innerhalb 20 Jahren mehr als verdoppelt, in Deutschland sogar verdreifacht. Dieselben sind aber aus Pflanzen, somit wesentlich aus Zellstoff entstanden, welcher durch Einwirkung der Sonnenstrahlen aus Kohlensäure und Wasser gebildet ist:



$$6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6O_2.$$

Zur Bildung von je 1 Kilogrm. Zellstoff mussten nun von den Sonnenstrahlen 5200 W.-E. geliefert werden. Wir verbrauchen also mit den Kohlen die vor Tausenden von Jahren aufgespeicherte Sonnenwärme, ein Kraft- bez. Wärme- und Lichtvorrath, welcher zweifellos täglich geringer und allmählich erschöpft werden wird. — Im Jahre 1885 förderte Deutschland 58 320 400 Tonnen Steinkohlen im Werthe von 303 Mill. Mark und 15 355 100 Tonnen Braunkohlen im Werthe von 40,4 Mill. Mark. Rechnet man 1 Kilogrm. Steinkohle nur zu 7000 W.-E., 1 Kilogrm. Braunkohle zu 3500 W.-E., so ergibt sich, dass allein Deutschland stündlich über 50 000 000 000 W.-E. von diesem Wärmevorrath verbraucht. Es sollte dieses eine ernste Mahnung sein, die Brennstoffe nicht so zu verschwenden, wie es bisher meist geschieht, wenigstens so lange auf gute Ausnutzung derselben zu achten, als wir noch keine brauchbaren Mittel kennen, Arbeit, bez. Wärme und Licht in genügender Menge auf andere Weise zu erzeugen. Die Verwendung

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 351.

von Wasserkräften zur Elektricitätserzeugung ist doch erst ein schwacher Versuch in dieser Richtung.

Brennwerthbestimmungen verschiedener organischer Verbindungen mit der sogenannten Bombe führten Berthelot und Recoura[1]) aus.

Zur Untersuchung des natürlichen Gases wurden von C. Phillips[2]) die Gasproben in Glascylindern von 250 bis 400 Kubikcentim. Inhalt direkt den Quellen entnommen, nachdem das Gas 20 Minuten durch die Gefässe gestrichen war. — Zur Aufnahme des Wassers, welches beim Ueberleiten der Gase über glühendes Kupferoxyd entstand, diente Schwefelsäure von 1,71 spec. Gew. und wasserfreie Phosphorsäure. Die Kohlensäure wurde durch eine Mischung von Kalihydrat und Glycerin gebunden. Das beim Ueberleiten über Kupferoxyd entstehende Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure wurde in bekannter Weise behandelt und der Stickstoff gemessen. Freier Sauerstoff wurde an den Quellen direkt durch ein Gemisch von Kalilauge und Pyrogallussäure nachgewiesen. Oelbildende Gase waren nicht vorhanden. Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden direkt an den Quellen Gasströme durch 100 Kubikcentim. Wasser, welches nach Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumpermaganat destillirt war, geleitet. Dann wurde das Wasser mit Nessler'schem Reagens geprüft. Ammoniak, sowie Kohlenoxyd liessen sich nicht nachweisen. — Zur Berechnung der untenstehenden Analysen wurde die freie Kohlensäure maassanalytisch bestimmt. Durch Abzug derselben von der Gesammtkohlensäure — durch Verbrennen gefunden — und Umrechnung der Differenz in Kohlenstoff erhält man den als Kohlenwasserstoff im Gase vorhandenen. Die Summe der Menge der Kohlensäure und des Stickstoffs ergab, da andere Stoffe nicht nachgewiesen wurden, aus der Differenz von 100 die vorhandenen Kohlenwasserstoffe. — Die untersuchten Proben stammen aus den Gegenden von Murrysville und Speechly, Fredonia II und zwar: Nr. 1 Gas der Fredonia Company, 2 Sheffield, 3 Wilcox-Quelle, 4 Kane-Quelle, 5 Speechley, 6 Murrysville-Quelle, 7 Raccoon Creek, 8 Baden, 9 Houston-Quelle:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
N	9,54	9,06	9,41	9,79	4,51	2,02	9,91	12,32	15,30
CO_2	0,41	0,30	0,21	0,20	0,05	0,28	Sp.	0,41	0,44
O	—	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
H	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—
C_nH_m	90,05	90,64	90,38	90,01	95,42	97,70	90,09	87,27	84,26

Die Kohlenwasserstoffe haben folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
H	21,83	23,36	23,48	23,18	22,93	25,06	23,58	23,52	23,32
C	78,17	76,64	76,52	76,82	77,07	74,94	76,42	76,48	76,68

1) Annal. de chim. phys. 13 S. 290.
2) Annual Rep. of the Geolog. Survey of Pensilvania.

Zur Bestimmung von Wasserstoff neben Methan empfiehlt F. Hoppe-Seyler[1]) die langsame Verbrennung des Wasserstoffes an erwärmtem feinvertheiltem Palladium.

Zur Abscheidung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen durch Kupferchlorür wurden von Lonatschewsky-Petrunjaki[2]) geglühte Thonkugeln mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure getränkt in das Kohlenoxyd und in dieses enthaltende Gasgemische oder auch reine Gase gebracht. Die in reinem Kohlenoxyd damit gesättigten Thonkugeln schieden sowohl in reinem Wasserstoffe, als auch in einem Gemisch von Wasserstoff mit Kohlenoxyd immer wieder einen Theil des Kohlenoxyds aus, während bei nicht vollständig mit dem Gase gesättigten Thonkugeln, je nach dem Gehalt an Kohlenoxyd in dem Gemische, in welches sie gebracht wurden, entweder eine Aufnahme oder eine Ausscheidung von Kohlenoxyd stattfand. Er meint, dass das Verfahren von Bunsen zur Entfernung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen durch eine saure Kupferchlorürlösung nicht wohl angewendet werden könne. Besser (etwa $2\frac{1}{2}$mal schneller) wirkt eine alkalische Lösung, dennoch ist aber auch hier die Absorption zu langsam, denn zur vollständigen Entfernung des Kohlenoxyds müssen immer mehrere mit der alkalischen Kupferlösung durchtränkte Kugeln (öfters nicht weniger als 5 oder 6) eingeführt werden.

Wärme- und Lichtmessung.

Das mechanische Aequivalent der Wärme berechnet A. Perot[3]) aus dem specifischen Volum der gesättigten Dämpfe zu $424,63 \pm 0,34$ Meterkilogrm.

Das mechanische Aequivalent der Wärme bestimmte C. Dieterici[4]) mit Hülfe des Joule-Lenz'schen Gesetzes, welches die von einem elektrischen Strome entwickelte Wärmemenge aus der Stromstärke und dem Widerstande des Leiters berechnen lässt. Als Wärmeeinheit diente die von Schuller und Wartha[5]) angegebene mittlere, d. h. der hundertste Theil derjenigen Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit Wasser beim Abkühlen von 100° auf 0° abgibt. Als Wärmeäquivalent wurde gefunden 432,7 Meterkilogrm. — Er berechnet daraus auch die specifische Wärme des Wassers. Nach Rowland[6]) betrug die Arbeit, welche zur Erwärmung von 1 Kilogrm. Wasser um 1° aufgewendet werden musste, bei 6° = 429,5, bei 15° dagegen 427,4 und bei 30° nur 425,6 Meterkilogrm. Diese Zahlen sind ferner sämmtlich kleiner als der von Dieterici gefundene Werth.

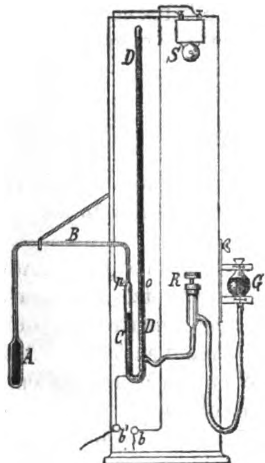
1) Zeitschrift f. physiolog. Chemie 11 S. 257.
2) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft 1888 S. 108; Berichte 1888 S. 426.
3) Annal. chim. phys. 13 S. 145.
4) Annal. der Physik 33 S. 417.
5) Annal. der Physik 2 S. 359.
6) Proc. Amer. Ac. Boston 1880 S. 75.

Darnach muss die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° grösser sein als zwischen 0° und 30°, d. h. über 30° muss die specifische Wärme des Wassers wieder zunehmen. Unter der Voraussetzung nun, dass diese Zunahme proportional mit der Temperatur erfolge, berechnet Dieterici nach seinen und Rowland's Messungen über das mechanische Wärmeäquivalent folgende Werthe der specifischen Wärme des Wassers für die beistehenden Temperaturen:

0°	1,0000
10°	0,9943
20°	0,9893
30°	0,9872
40°	0,9934
70°	1,0120
100°	1,0306

Zur Bestimmung niederer Wärmegrade kann nach L. Cailletet[1]) Wasserstoff unbedenklich bis — 100° genommen werden. Das von ihm benutzte Thermometer ist mit Wasserstoff gefüllt. Der Behälter *A* (Fig. 10) fasst etwa 25 Kubikcentim. und steht durch die Capillarröhre *B* mit der weiteren Röhre *C* in Verbindung. Dieser Theil des Apparates enthält den Wasserstoff. Das Druckrohr *D* ist mit dem Quecksilbergefäss *G* verbunden. — Will man die Temperatur messen, so bringt man das Gefäss *A* in die Mitte des betreffenden Raumes. Man bewegt dann den Behälter *G* so, dass das Quecksilber in *C* mit einer Platinspitze *p* in Berührung kommt, welche so in das Rohr gesetzt ist, dass sie mit dem Nullpunkt der Manometerröhre eine wagrechte Linie bildet. In dem Augenblicke, wo das Quecksilber den Platinfaden berührt, wird ein elektrischer Strom geschlossen, welcher durch *bb'* geleitet, das Läutewerk *S* in Thätigkeit setzt. Man schliesst nun den Hahn *R*, um den weiteren Zufluss des Quecksilbers aus dem Gefäss *G* zu verhindern. Man verzeichnet den Stand und liest auf einer Tabelle den Grad ab, welcher der Quecksilberhöhe entspricht. Das Standrohr *D* muss genau denselben Durchmesser haben wie das Rohr *C*. Der Platinfaden *p* muss in der Röhre *C* so angebracht sein, dass das Quecksilber mit demselben möglichst nahe der Capillarröhre *B* zusammentrifft. Man vermeidet dadurch ein unnützes Vergrössern des schädlichen Raumes. Da jedoch die Rauminhalte der Capillare und des schädlichen Raumes nur etwa $^6/_{1000}$ vom Inhalte des Behälters *A* betragen, so ist der Fehler, selbst wenn man annimmt, dass der Wasserstoff

Fig. 10.



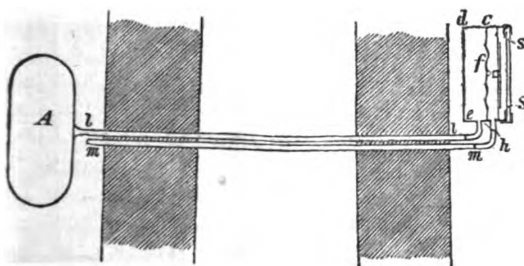
1) Compt. rend. 106 S. 1055 u. 1489.

in demselben während der ganzen Zeit des Versuchs seine Temperatur beibehält, für 200° Unterschied nur 0,3° oder $^1/_{600}$ von der zu messenden Temperatur. Dies Thermometer soll eine grosse Empfindlichkeit besitzen, da 2,36 Millim. Höhenunterschied 1° entsprechen.

Das Luftthermometer von Young[1]) ist wesentlich für Vorlesungszwecke bestimmt.

Das Luftthermometer von O. Knöfler (J. 1887. 27) ist dahin abgeändert (D. R. P. Nr. 43 603), dass jetzt ein Plattenfedermanometer verwendet wird, dessen beide gleich grosse Kammern luftdicht verschlossen sind, und nur mit je einer Leitung in Verbindung stehen. Damit nun bei gleichbleibender Temperatur des Thermometergefässes A (Fig. 11) das Manometer seinen Stand nicht ändert, wenn letzteres oder

Fig. 11.



die Leitung Temperaturschwankungen erfahren, wird der Druck in der Leitung *mcsh* vermindert und zwar in dem Verhältnisse, als der Raum *Alcdeh* grösser ist, als der Raum *mcsh* bezw. *lcdeh*. Eine durch Erwärmung der Leitungen oder des Manometers herbeigeführte Druckerhöhung wird in *mcsh* voll, in *lcdeh* dagegen in dem Maasse schwächer auf die Feder wirken, als das Volumen $A + ll + cdeh$ grösser ist als $ll + cdeh$.

Bei dem Luftpyrometer von J. Wiborg[2]) (D. R. P. Nr. 43 958) würde nach Einführung der Luftmenge V' in die Kugel V (Fig. 12 bis 15, S. 22), wenn T die Temperatur von V und t die Temperatur von V' wäre, der Rauminhalt der beiden gleich $V + V' [1 + a (T - t)]$. Da durch einen gewissen Ueberdruck h das Volum auf V zusammengedrückt ist, so ist, wenn H Atmosphärendruck bezeichnet:

$$V = \frac{V + V'. [1 + a (T - t)]}{H + h} \text{H}. \qquad (1)$$

$$h = \frac{V'}{V}. H + \frac{V'}{V} H. a. [T - t]. \qquad (2)$$

$$T - t = \frac{V. h - V'. H}{a. V'. H} \qquad (3)$$

1) Chemic. News 56 S. *261; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *56.
2) Vgl. Jernkont. Annal. 1888; Stahl u. Eisen 1888 S. 701.

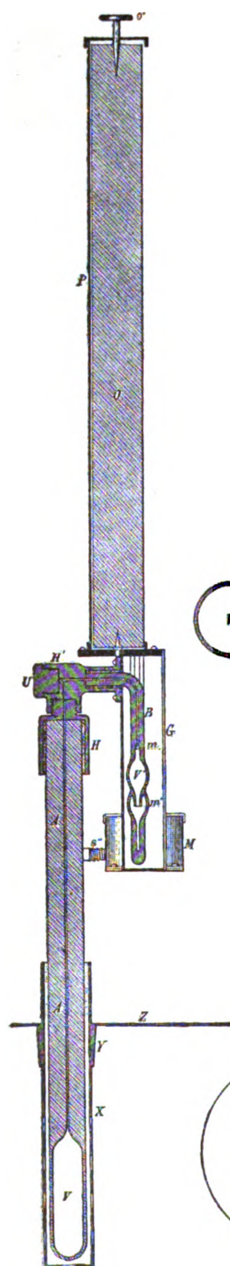


Fig. 12.

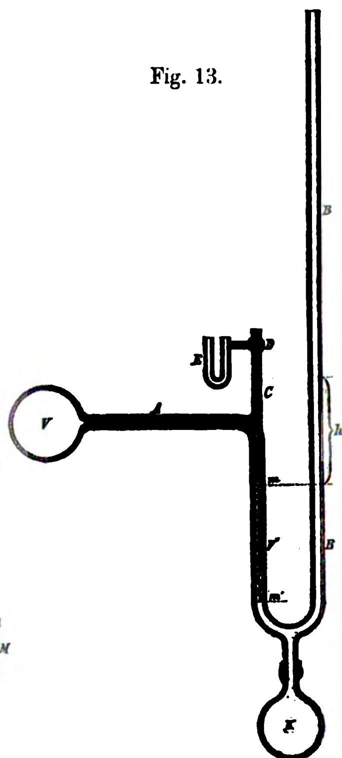


Fig. 13.

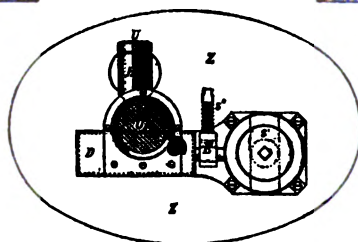


Fig. 15.

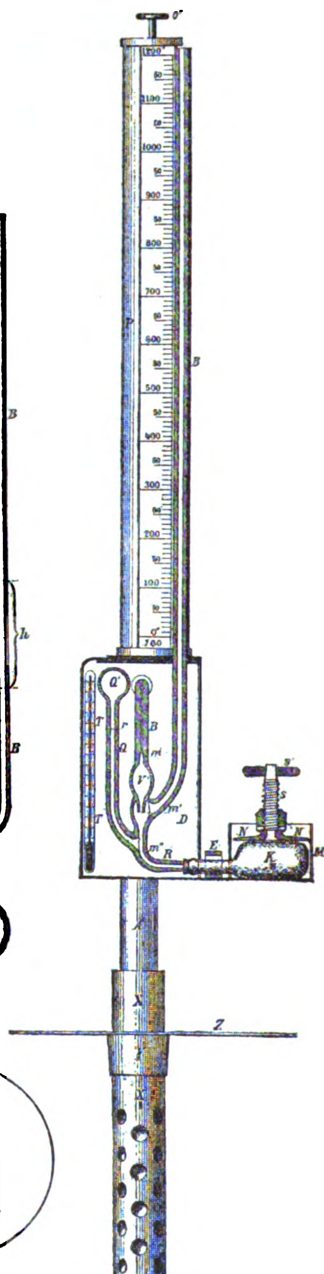


Fig. 14.

Bei Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases K verändert sich die Formel (2) auf

$$h = \frac{V'. \ H.}{V. [1 + K t]} [1 + a (T - t)]. \qquad (4)$$

Aus (3) folgt, dass nur der Temperaturunterschied der beiden Luftmengen angegeben wird. Wenn die Temperaturen gleich sind, so ist $h = (V' : V). \ H.$ Diese Formel gibt dann den Nullpunkt des Instrumentes an. Aus (2) geht hervor, dass die gesuchte Temperatur T aus der Differenz $T - t$ und der Temperatur des V' sich zusammensetzt.

Die etwa 12 Kubikcentim. fassende Kugel V (Fig. 12 bis 15) bildet das eine Ende des 20 Millim. dicken, mit einem 0,5 Millim. weiten Haarröhrchen versehenen Porzellanrohres; dieses ist mittels des Metallringes H in die Metallhülse H' eingeschraubt und steht hierdurch mit B, V' und B' in Verbindung. Das Glasrohr B erweitert sich bei m auf etwa 10 Millim. Länge erst zu 2 Millim., dann zu der Kugel V'; der Raum der Kugel macht zusammen mit der Erweiterung etwa $^1/_{10}$ des Fassungsraumes des Thermometergefässes V aus. Bei m' mündet das Barometerrohr B' ein; unterhalb m' steht das Rohr mit dem Quecksilberbeutel K in Verbindung. Zum Schutz der Glastheile sind sie in den mit der Glasscheibe G versehenen Metallkasten D nebst Thermometer T eingeschlossen. Das Rohr B schützt die umgebogene Kante des Metallrohres P, in dem sich ein Holzcylinder befindet; auf diesem Cylinder, mittels des Knopfes O drehbar, sind die Thermometerscalen befestigt, die durch den Ausschnitt im Metallrohr sichtbar werden. Wenn die Temperatur in V und V' gleich sind, so findet man den Nullpunkt des Instrumentes für den betr. Barometerstand, indem man das Quecksilber bis zu m hinaufschraubt; sollten aber die Temperaturen verschieden sein, so ist das Instrument mit dem Rohre Q versehen. Beim Einpressen des Quecksilbers zur Bestimmung des Nullpunktes steigt dasselbe auch in diesem Rohre zu einer gewissen Höhe r, welche durch eine Marke bestimmt wird, so dass mittels dieses Hülfsapparates der Nullpunkt unabhängig von dem Zustande des V bestimmt werden kann. Die Thermometerkugel ist zum Schutze mit der durchlöcherten Metallhülse X umgeben, Metallplatte Z schützt gegen strahlende Wärme. Um das Pyrometer auch seitlich einführen zu können, ist der Metallcylinder H' mit einer zweiten Verschraubung versehen, die durch den Schraubenbolzen U verschlossen gehalten wird. Zum Abschliessen des Quecksilbers ist der Beutel K mit der Klemme E versehen.

Um die Theilung des Instrumentes vorzunehmen, wird zuerst der Bolzen U entfernt, das Quecksilber bis zur Marke m aufgetrieben und sein Stand in B gemessen. Man lässt das Quecksilber unter m'' zurücksinken, schraubt den Bolzen wieder ein, treibt es bis zur Marke m und liest wiederum seinen Stand in B ab. Der Unterschied der beiden Messungen gibt dann die Druckhöhe für den Nullpunkt beim herrschenden Luftdruck H nach der Formel $h = (V' : V) . H.$ Da h und H bekannt sind,

lässt sich hieraus $V'' : V$ berechnen und so die Lage des Nullpunktes bei jedem beliebigen Luftdruck. Aus dem 2. Gliede der Formel (2) $(V' : V) . H a (T - t)$ lässt sich berechnen, wie hoch über den Nullpunkt das Quecksilber bei einem beliebigen Temperatur-Unterschied zwischen V und V', z. B. 1000° steigen wird. Durch gleichmässige Eintheilung dieses Zwischenraumes erhält man dann eine Scale zwischen 0 und 1000; man berechnet auf diese Weise Scalen für 5 verschiedene Barometerstände, etwa zwischen 730 und 790 Millim. Diese werden dann auf einen Papierstreifen, dessen Breite mit dem Umfange des Holzcylinders übereinstimmt, aufgezeichnet, indem der Nullpunkt für 730 beliebig gewählt und die übrigen nach der Berechnung angebracht werden. Das Papier wird zu einem Cylinder zusammengeklebt, auf das Holz geschoben, und nachdem der Nullpunkt der Scale für den herrschenden Luftdruck mit dem Nullpunkt des Instrumentes sich deckt, befestigt.

Quecksilberthermometer will J. S. Pernet (D. R. P. Nr. 39 828) mit Hülfsbehälter versehen, welche aber kaum eine technische Bedeutung haben.

Empfindliche Thermometer empfiehlt C. Sack (D. R. P. Nr. 42 629) mit einem Amalgam von Quecksilber mit 0,1 Proc. Silber zu füllen, welches die Wärme rascher leitet, als reines Quecksilber.

Auf das Metallthermometer von J. Sudmann (D. R. P. Nr. 43 719) und das Spannungsthermometer von Kampf (D. R. P. Nr. 42 500) möge verwiesen werden, da beide unzuverlässig sind.

Das elektrische Pyrometer von F. Braun[1]) beruht auf Widerstandsmessung[2]).

Mesuré und Nouel[3]) wollen hohe Hitzegrade optisch bestimmen, indem sie mit einem, in einer fernrohrähnlichen Vorrichtung, Lunette polarimétrique genannt, zwischen zwei Spalten eingelassenen 11 Millim. dicken Quarzstück die Brechung der Lichtstrahlen bestimmen. Die Ablesung der Temperatur erfolgt auf einer getheilten Scheibe am Kopfe der Vorrichtung und beträgt bei Rothglut 40°, Gelbglut 52° und Weissglut 62°. (Für Schätzungen der Temperatur mag dieses Verfahren genügen, genaue Bestimmungen — für technische Zwecke wenigstens — sind auf diese Weise wegen der unvermeidlichen Verunreinigungen der Luft in Hütten u. dgl. nicht möglich. *F.*)

Die Lichtausstrahlung glühender Körper lässt sich nach F. Braun[4]) in folgender Weise zur Wärmemessung verwerthen. Bedeckt man eine kleine Stelle eines Porzellangegenstandes mit der schwarzen Farbe der Porzellanmaler und erhitzt in einer geschlossenen Muffel, welche bis auf eine kleine, als Schauloch dienende Oeffnung ge-

---

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1888 S. 421; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 570. Dasselbe wird von Hartmann & Braun in Bockenheim bei Frankfurt geliefert.

2) Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 51.

3) Génie civ. 1888.

4) Göttinger Nachrichten 1887.

schlossen ist, so beobachtet man, dass, sobald die ersten Anfänge der Rothglut sich einstellen, das Porzellan zu leuchten anfängt; der schwarze Fleck hebt sich ein wenig von demselben ab. Mit steigender Temperatur wird die Lichtausstrahlung des Porzellans stärker. Steigert man die Hitze noch mehr, so wird der schwarze Fleck schwächer und schliesslich scheint er ganz verschwunden zu sein. Erst wenn man einen brennenden Span in die Muffel einführt, überzeugt man sich, dass derselbe noch schwarz auf hellem Grunde vorhanden ist. Diese Erscheinung, welche zum Erkennen bestimmter Temperaturen benützt werden kann, tritt ein bei einer Temperatur von etwa 800°. Steigert man die Temperatur höher, so eilt die Lichtemission des schwarzen Fleckens derjenigen des Porzellans voran und bei etwa 1000 bis 1100° scheint er hell, weiss strahlend auf dem hellrosenroth glühenden Porzellan. Beim Einführen eines Lichtes in die Muffel sieht er wieder dunkel auf hell aus.

Lichtmessungen.

Für Lichtmessungen ist die Amylacetatlampe (J. 1887. 36) nach Versuchen der Kerzenkommission[1]) ein geeigneter Ersatz der bisher benutzten verschiedenen Kerzen. Die zur Zeit vorhandenen Versuchsreihen reichen jedoch noch nicht aus, um das Verhältniss zwischen den bisher benutzten Kerzen und der Lampe schon jetzt in Zahlen feststellen zu können. Die Kerzenkommission hat weiter zu berichten, dass die Fertigung der neuen Paraffinvereinskerzen der Waldauer Paraffinfabrik zu Waldau bei Osterfeld (bez. Halle) übertragen werden soll, da die Proben günstig ausgefallen sind. Allein abweichend von den bisherigen Bestimmungen sollen, um vielfach geäusserten Wünschen nachzukommen, statt wie früher 6, nunmehr 10 Kerzen auf 500 Grm. gegeben werden. Alle übrigen Bestimmungen sind unverändert beizubehalten, so dass die Kerzen lediglich kürzer werden.

Als Vergleichslichtquelle für photometrische Zwecke sind nach F. Uppenborn[2]) Kerzen nicht zu verwenden, man ist vielmehr lediglich auf die Amylacetatlampe angewiesen. Wegen der Empfindlichkeit derselben gegen Luftzug ist aber eine Zwischenlichtquelle erforderlich. Der hierfür allgemein angewendete Einlochbrenner von Giroud ist hierfür keineswegs zu empfehlen, da die Leuchtkraft desselben allmählich ansteigt, bis eben die ganze Zuleitung mit frischem Leuchtgas gefüllt ist, wozu unter Umständen mehrere Stunden erforderlich sind. Die Leuchtkraft dieses Einlochbrenners ist demnach nicht nur von der Flammenhöhe, sondern auch von der Beschaffenheit des Leuchtgases abhängig. Aber selbst nach längerem Brennen schwankt die Leuchtkraft im Mittel noch um 0,84 Proc. Die Leuchtkraft steht auch

---

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1887 S. 1001; 1888 S. 756.
2) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1888 S. 109.

nicht in einfacher Beziehung zur Flammenlänge, wie nachfolgende Versuche zeigen:

Flammenlänge	Leuchtkraft	Leuchtkraft für 1 Millim. Flammenlänge
81 Millim.	1,369 Ampl.	
71	1,143	0,0226
61	0,965	0,0178
51	0,838	0,0127

Viel besser sind dagegen die Benzinlampen.

W. J. Dibdin[1]) bestätigt die Unzuverlässigkeit der Normalkerzen, welche z.B. bei Erhöhung der Zimmertemperatur viel zu hohe Resultate ergeben. Von den Normalflammen verwirft Dibdin auch die Amylacetatlampe und empfiehlt nur die Vernon Harcourt'sche Pentanflamme, welche allein allen Anforderungen genügen soll (was jedoch keineswegs der Fall ist; vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 73 u. 342).

Amylacetatlampe (J. 1887. 36). Aus umfassenden Versuchen von E. Liebenthal[2]) ergibt sich, dass die Handhabung der Amylacetatlampe, im Vergleich zu der englischen Kerze, eine sehr bequeme ist, da die Lampe auf längere Zeit hinaus äusserst gleichmässig brennt. Im Verlaufe von ungefähr 3 Stunden, und zwar 45 Minuten nach dem Anzünden gemessen, beträgt die mittlere Schwankung in der Flammenhöhe nur 0,16 Millim., welchem Werth eine mittlere Schwankung der Intensität von 0,4 Proc. entspricht. Die Lampe hat mit der Kerze allerdings die grosse Empfindlichkeit gemein; die gute Uebereinstimmung der auch unter ungünstigeren Verhältnissen ausgeführten Beobachtungen untereinander zeigt aber, dass man sich von den störenden Einflüssen frei machen kann, wenn man neben möglichst vielen Einstellungen des Photometers auch genaue Messungen der Flammenhöhe ausführt und sodann die Correctionsgleichungen in Rechnung zieht. Es kann nämlich stets, die Helligkeit der Flammen von 40 Millim. als normale angenommen, nach der Formel

$$i = 1 + 0,025\,(h-40) \text{ oder}$$
$$i = 1 + 0,030\,(40-h)$$

berechnet werden, je nachdem die Flammenhöhe h grösser oder kleiner als 40 Millim. ist. Diese Uebereinstimmung zeigt ferner, dass man in der Flammenhöhe ein wichtiges Kriterium für die Helligkeit besitzt. Vorausgesetzt wird hierbei eine gleichmässige Zusammensetzung des Leuchtmaterials, und es dürfte sich empfehlen, dasselbe stets derselben Fabrik zu entnehmen und vor jeder Beobachtungsreihe zu destilliren, bis es den richtigen Siedepunkt von 138° besitzt. Doch scheint sich die Helligkeit der Lampe bei der normalen Flammenhöhe auch unter abnormeren Verhältnissen constant zu erhalten. Während die englische Kerze um etwa 3 Proc. ihrer Helligkeit schwankt, beobachtete Liebenthal für die Helligkeit zweier Amylacetatlampen bei normaler Flammenhöhe eine

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 367.
2) Elektrotechn. Zeitschrift 1888 S. 96.

mittlere Schwankung von nur 0,9 Proc. Es ist damit eine weitere Hauptanforderung, die man an eine Lichteinheit zu stellen hat, erfüllt (vgl. J. 1887. 37).

Liebenthal[1]) zeigt ferner, dass die durch die Beigabe eines optischen Flammenmaasses verbesserte Amylacetatlampe schon jetzt den Anforderungen der Praxis genügt, dass es sich indessen empfehlen dürfte, von Zeit zu Zeit den Stand des Flammenmaasses zu controliren und das optische Bild der Flammenspitze mittels eines Fernrohres abzulesen, um den störenden Einfluss des Lichtsaumes an der Spitze vollends zu beseitigen und eine zu grosse Annäherung an die Lampe, gerade beim Ablesen der Flammenhöhe, zu vermeiden. Auch würde es rathsam sein, das Einstellen des Dochts statt mit der Hand durch eine Mikrometervorrichtung zu besorgen, falls man eine schnelle und möglichst scharfe Einstellung auf die vorgeschriebene Flammenhöhe zu machen wünscht. Soll nun die Lampe möglichst gleichmässig brennen, so hat man zunächst für ein gutes Eingreifen des Räderwerkes und ausserdem dafür zu sorgen, dass der Docht das Röhrchen voll und sicher ausfülle, ohne zu stark in dasselbe eingepresst zu sein; und schliesslich hat das Amylacetat den beiden Bedingungen zu genügen, dass es möglichst frei von Essigsäure und Wasser sei. Sind diese beiden Bedingungen erfüllt (und sie sind stets erfüllt, wenn man den Brennstoff aus einer zuverlässigen Fabrik bezieht), so braucht man in Betreff der Verunreinigung durch Amylalkohol nicht allzu ängstlich zu sein, da dieselbe die Helligkeit der Lampe nur unwesentlich beeinflusst. Bei einer Flammenhöhe von 46,3 Millim., bei der die Amylacetatlampe mit der englischen Kerze übereinstimmt, wird dieser lichtschwächende Einfluss des Amylalkohols sogar noch geringer, da sich die absolute Leuchtkraft einer solchen Verunreinigung mit wachsender Flammenhöhe immer mehr derjenigen des reinen Brennstoffes nähert. Mithin sehen wir, dass die Amylacetat-Normallampe in der That eine vorzügliche, leicht herstellbare Lichteinheit ist.

Die Siemens'sche Platinnormallampe[2]) hat nach E. Liebenthal[3]) die 1,757fache Helligkeit der Amylacetatlampe, oder die Amylacetatlampe = 0,569 Platinlampe. Zu erwähnen ist, dass die photometrische Unsicherheit, hauptsächlich bedingt durch die verschiedene Färbung der Lichtquellen, bei der Vergleichung der Platinlampe mit einer Hefner'schen Normallampe bei Weitem grösser ist als beim Vergleiche zweier Amylacetatlampen. Will man also zu möglichst sicheren Resultaten gelangen, so hat man eine Reihe schnell aufeinander folgender Messungen vorzunehmen, die sich bei passender Einrichtung der Regelvorrichtung besonders dann sehr bequem ausführen lassen, wenn das Platinblech recht gleichmässig gewalzt ist, also keine grösseren

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1888 S. 478; Journ. f. Gasbel. 1888 S. 814.
2) Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 339.
3) Elektrotechn. Zeitschrift 1888 S. 445; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 609.

Schwankungen im Querschnitte zeigt. Zu erwähnen ist ferner, dass die Messungen allerdings nur einen sehr geringen Verbrauch von Platinblech, aber einen ziemlich starken elektrischen Strom erfordern, da schon bei einer Dicke von nur 0,0111 Millim. über 16 A nöthig sind; es dürfte sich deshalb empfehlen, das Platin recht dünn zu walzen, wie bei der ersten Sendung, die nur 9 A gebrauchte. Vor der Amylacetatlampe hat sie den Vorzug voraus, dass sie keiner besonderen Correction bedarf und keinen störenden, äusseren Einflüssen ausgesetzt ist, jedoch dürfte sich die Anwendung der Platinnormallampe nur in der elektrotechnischen Photometrie empfehlen, weil ihr Licht dem der Bogenlampen ziemlich nahe kommt und weil auch nur dort Stromstärken, wie solche das Experiment erfordert, bequem zur Hand sind.

Nach L. Weber[1]) ist als Einheit für Flächenhelligkeit die Helligkeit derjenigen selbstleuchtenden Fläche anzuwenden, von welcher 1 Quadratcentim. in senkrechter Richtung die gleiche Lichtmenge ausstrahlt, wie die Amylacetatkerze. — Es wurde ferner die Siemens-sche Platinlampe Nr. 3 durch den Strom einer Bunsen'schen Batterie von 12 Elementen zum Glühen gebracht. Die Lampe lag im Nebenschlusse eines Widerstandes, der aus einem mit Quecksilber gefüllten Gummischlauche bestand und bei Ausdehnung des Schlauches ununterbrochen wuchs. Hierdurch konnte der Augenblick des Zerschmelzens des Platinbandes unter so allmählicher Steigerung der Lichtstärke herbeigeführt werden, dass eine sichere Einstellung des auf die Platinlampe gerichteten Milchglasplatten-Photometers möglich war. Diese Bestimmungen ergaben bei wiederholten Versuchen recht gut übereinstimmende Werthe, und zwar wurde sowohl mit Vorschaltung eines rothen als auch eines grünen Glases beobachtet. Die Constanten des Photometers waren auf Walrathkerzen bezogen. Später sind alsdann die Walrathkerzen mit der Amylacetatlampe (A. K.) verglichen. Für rothes Licht ($\lambda = 640$) kam im Mittel heraus: 1 Platineinheit (P. E.) = 15,75 A. K.; für grünes Licht ($\lambda = 541$) 1 P. E. = 20,4 A. K., hierbei war das Verhältniss von Walrathkerze (Sp. C.) zu A. K. zu 1,12 gefunden. — Zum Vergleich hiermit seien die theils von Violle, theils von Liebenthal herrührenden entsprechenden Messungen zusammengestellt, aus denen sich das Verhältniss $n = \frac{\text{P. E.}}{\text{A. K.}}$ berechnet.

	$\frac{\text{P. E.}}{\text{Sp. C.}}$	$\frac{\text{Sp. C.}}{\text{A. K.}}$	$\frac{\text{P. E.}}{\text{A. K.}}$
Roth	(Breslau) 14,12	Breslau 1,12	15,75
Grün	(Breslau) 18,28	Breslau 1,12	20,40
Roth	(Breslau) 14,12	Liebenthal 1,17	16,52
Grün	(Breslau) 18,28	Liebenthal 1,17	21,38
Weisses Licht . .	Violle 18,5	Breslau 1,12	20,7
Weisses Licht . .	Violle 18,5	Liebenthal 1,17	21,6

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 598.

Das Verhältniss der aus der Platineinheit und der A. K. abgeleiteten Einheiten für Flächenhelligkeit ist in der folgenden Tabelle für rothes und grünes Licht getrennt dargestellt. Darin bedeutet:

I Die Helligkeit des erstarrenden Platins.
II Die Helligkeit der auf 1 Quadratcentim. Fläche concentrirt gedachten Amylacetatkerze.
III Die Helligkeit einer absolut weissen und matten Fläche, welche in 1 Meter Abstand von der Platineinheit beleuchtet wird.
IV Die Helligkeit einer ebenso von der A. K. beleuchteten Fläche.

Rothes Licht ($\lambda = 630,6$).

	I	II	III	IV
I	1	15,75	31416	494800
II	0,0635	1	1997,8	31416
III	0,0000318	0,000496	1	15,75
IV	0,00000202	0,0000318	0,0635	1

Grünes Licht ($\lambda = 541,5$).

	I	II	III	IV
I	1	20,40	31416	640884
II	0,0490	1	1540	31416
III	0,0000318	0,000649	1	20,4
IV	0,00000156	0,0000318	0,0490	1

Schliesslich möge des Ueberblicks wegen über die bei Helligkeitsmessungen in Betracht kommenden gewaltigen Abstufungen eine Tabelle typischer Helligkeiten zusammengestellt sein.

Flächenhelligkeit in Einheiten:

		I	II	IV
1. Sonnenscheibe, ausserhalb der Atmosphäre gesehen	grün	8417	171700	5394000000
	roth	4092	64400	2025000000
2. Himmel in der Nähe der Sonnenscheibe . . .	grün	etwa 1	20,40	640900
	roth	etwa 1	15,75	494800
3. Albocarbon-Flachbrenner von der Schmalseite aus gesehen	grün	etwa 0,509	10,4	326200
	roth	etwa 0,615	9,7	304500
4. Weisser Carton an hellem Sommertage in horizontaler Lage von der gesammten Himmelshemisphäre beschienen (Breslau, 12. Juni 1885 12 Uhr mittags)	grün	0,295	6,01	189100
	roth	0,138	2,17	68310
5. Weisser Carton bei 60° Sonnenwärme senkrecht von der Sonne beleuchtet	grün	0,144	2,94	92410
	roth	0,069	1,09	34200

		I	II	IV
6. Weisse, von der Sonne beschienene Wolke . .	grün	0,089	1,81	57040
	roth	0,021	0,33	10390
7. Albacarbon-Flachbrenner von der Breitseite aus gesehen	grün	etwa 0,073	1,50	46790
	roth	etwa 0,088	1,40	43680
8. Argand-Brenner . . .	grün	0,044	0,895	28150
	roth	0,057	0,895	28150
9. Klarer Himmel in Sonnenhöhe von 60° unter 90° Azimuthdifferenz .	grün	etwa 0,05	1,04	33000
	roth	etwa 0,008	0,12	3800
10. Weisser Carton an dunklem Wintertage von der gesammten Himmelshemisphäre beschienen (Breslau, 23. December 1884 12 Uhr mittags) .	grün	0,0030	0,062	1945
	roth	0,0010	0,016	508
11. Schwarzer Sammet an hellem Sommertage wie 4. beleuchtet	grün	0,00059	0,012	378
	roth	0,00028	0,0044	137
12. Weisser Carton, auf dem ohne Anstrengung gelesen werden kann . .	grün	0,000020	0,000318	10
	roth	0,000015	0,000318	10

Der Vergleichskörper für Lichtmessungen von S. Elster (D. R. P. Nr. 42 960) besteht aus zwei parallelepipedischen Stücken eines gleichartigen durchscheinenden Stoffes, welcher die Eigenschaft hat, auffallendes Licht in seinem Innern allseitig zu verbreiten. Zwischen die breiten Flächen der beiden zusammengestellten Stücke ist ein undurchsichtiges spiegelndes Metallblatt eingelegt und das Ganze fest zusammengepresst, so dass es einen Block bildet [1]).

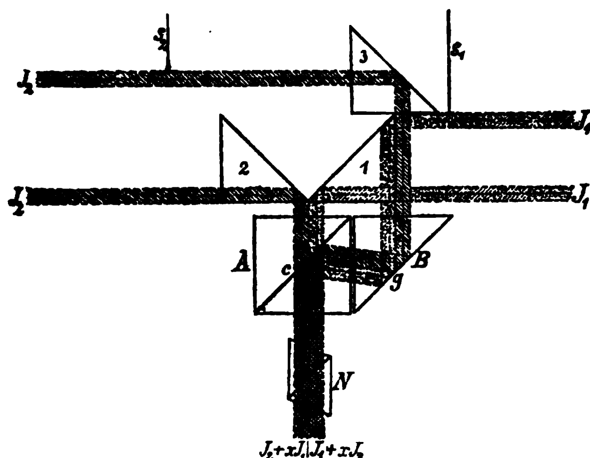
Ein Polarisationsphotometer beschreibt W. Grosse [2]). Schneidet man ein vierseitiges Kalkspathprisma *A* (Fig. 16 S. 31) in der Diagonale durch, so dass nun zwischen den beiden Hälften eine dünne Luftschicht bleibt, so wird ein von oben darauf fallender Strahl in dem Prisma zerlegt in den ordentlich und den ausserordentlich gebrochenen Strahl, und es wird der ordentliche Strahl an der Trennungsfläche in dem Punkt *c* reflectirt werden, während der ausserordentliche unabgelenkt durch den ganzen Kalkspathkörper hindurch geht. Verbindet man nun mit diesem Prisma ein zweites halbes Kalkspathprisma *B* in der Weise, wie Fig. 16 zeigt, so wird ein auf dasselbe fallender Lichtstrahl ebenfalls in 2 senkrecht zu einander polarisirte Strahlen zerlegt werden und es wird ebenso, wie bei dem Prisma *A*, der ausserordentliche Strahl hindurchgehen, der ordentliche aber an der unteren Fläche bei *g* reflectirt werden und dann an der Trennungsfläche des ersten Prismas *A* im Punkte *c* eine nochmalige Reflexion erleiden, so dass dieser ordentlich

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 270.

2) Zeitschrift f. Instrumentkde. 1888 S. 347; Elektrotechn. Zeitschrift 1888 S. 151; Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 777.

polarisirte, aus dem Prisma B kommende Strahl mit dem ausserordentlich polarisirten Strahle, welcher das Prisma A durchlaufen hat, in einer und derselben Richtung austritt. — Um nun Licht aus 2 verschiedenen Lichtquellen J_1 und J_2 in der geschilderten Weise durch diese Prismen-

Fig. 16.



verbindung treten zu lassen, benutzt man zwei einfache Reflexionsprismen aus Glas 1 und 2. Bei der angedeuteten Stellung dieser beiden kleinen Prismen gelangt von der Lichtquelle J_2 ein einziges Lichtbündel in die Verbindung der Kalkspathprismen, von der Lichtquelle J_1 aber deren zwei, von denen das eine nur durch Kalkspathprisma A gegangen ist, das andere aber mit zweimaliger Reflexion durch B und A; zugleich fällt dieses letztere mit dem von der Lichtquelle J_2 herrührenden zusammen. Das Gesichtsfeld wird also in 2 Hälften getheilt; die rechtsseitige erhält nur Licht von J_1, die linksseitige von J_2 und J_1 zugleich. In Folge des verschiedenen Lichtverlustes auf den beiden Wegen in der Prismenverbindung muss der Antheil von J_1, welcher in der linken Hälfte des Gesichtsfeldes erscheint, noch mit einem Factor x multiplicirt werden. Diese Constante ist leicht zu bestimmen und wird jedem Instrumente beigegeben. — Sind bei Einstellung auf gleiche Helligkeit der beiden Hälften die Entfernungen der Lichtquelle J_1 und $J_2 = l_1$ und l_2, dann ist $\frac{J_2}{l_2} + x\,\frac{J_1}{l_1^2} = \frac{J_1}{l_1^2}$ und $\frac{J_2}{l_2^2} = \frac{J_1}{l_1^2}\,(1-x)$, also das Helligkeitsverhältniss $\frac{J_2}{J_1} = \frac{l_2^2}{l_1^2}\,(1-x)$.

Es kann somit ein messbarer Betrag der stärkeren Lichtquelle dem Lichte der schwächeren zugemischt werden, wodurch der Helligkeitsunterschied zwischen beiden Lichtquellen vermindert und der die Ver-

gleichung erschwerende Farbenunterschied verringert wird. — Hält man in den Gang der Strahlen ein ähnliches Kalkspathprisma wie *A*, ein sogenanntes Nicol'sches Prisma *N*, so wird von den das Prisma *A* gerade durchlaufenden Strahlen alles Licht durch *N* hindurchgehen, sobald der Hauptschnitt des Prismas *N* parallel demjenigen des Prismas *A* ist, bei einer Drehung um 90° wird aber von diesem Lichte nichts durch das Prisma *N* hindurchgehen. Für die aus dem Prisma *B* kommenden Strahlen ist das Verhältniss das umgekehrte. Man kann also entweder die einen oder die anderen Strahlen vollständig auslöschen. Vernichtet man die Strahlen, welche durch das Prisma *B* gehen, so ist dieses Photometer also als ganz gewöhnliches zu benutzen, und auf diese Weise auch der Factor x leicht zu bestimmen. — Bei Stellung des Nicol'schen Prismas auf einen anderen Drehungswinkel als denjenigen, in welchem eines der Strahlensysteme ausgelöscht wird, wird von jedem dieser Systeme ein aus dem Drehungswinkel berechenbarer Antheil hindurchgelassen. Geht man von der gezeichneten Stellung des Nicol'schen Prismas aus, so wird bei der Drehung desselben das aus dem Prisma *A* allein kommende Licht immer mehr geschwächt, das aus dem Prisma *B* kommende (also der Antheil xJ_1) immer mehr wachsen. Eine dem Instrumente beigegebene Tabelle über den Einfluss des Drehungswinkels auf die Helligkeit erleichtert das Arbeiten mit dieser Vorrichtung. — Bei zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen kann man die Mischung durch entsprechende Stellung des Nicols in beliebiger Stärke herstellen, man kann einen beliebig grossen Theil der stärkeren Lichtquelle zu dem Lichte der schwächeren hinzufügen. Man kann ferner durch verschiedene Stellung des Nicols eine verschiedene Helligkeit des Gesichtsfeldes herstellen und dadurch diejenige Helligkeit herbeiführen, bei welcher die genauesten Messungen möglich sind. Endlich kann man vollständig von einander unabhängige Controlversuche vornehmen durch verschiedene Drehung des Nicol'schen Prisma's; da hierdurch verschiedene Helligkeitsverhältnisse der beiden Hälften des Gesichtsfeldes herbeigeführt werden, so sind also auch zur Herstellung gleicher Helligkeit verschiedene Entfernungen des ganzen Photometers von den beiden Lichtquellen nöthig, welche zur gegenseitigen Controle dienen können. — Das Instrument gestattet aber noch eine weitere Vervollständigung durch Anbringung eines weiteren kleinen Reflexionsprismas 3, durch welches auch ein von der Lichtquelle J_2 kommendes Strahlenbüschel durch das Kalkspathprisma *B* geleitet wird. Hierdurch erhält man im Gesichtsfelde rechts die Lichtmenge $J_1 + xJ_2$ und links die Lichtmenge $J_2 + xJ_1$. — Bei Herstellung gleicher Helligkeit ist

$$\frac{J_2}{l_2^2} + \frac{xJ_1}{l_1^2} = \frac{J_1}{l_1^2} + \frac{xJ_2}{l_2^2} \text{ und } \frac{J_2}{l_2^2}(1-x) = \frac{J_1}{l_1^2}(1-x),$$

oder das Helligkeitsverhältniss $\frac{J_2}{J_1} = \frac{l_2^2}{l_1^2}$.

Der Factor x ist also gänzlich fortgefallen, die Berechnung des

Helligkeitsverhältnisses erfolgt einfach nach dem Verhältniss der Quadrate der Entfernung, wie bei dem gewöhnlichen Bunsen'schen Photometer, und die üblichen Scalen, auf welchen direkt die Helligkeit abgelesen wird, sind auch hier anwendbar. — Bei dieser Anordnung findet nun aber eine vollständige Mischung der von den beiden Lichtquellen J_1 und J_2 kommenden Strahlen statt, und es entsteht in beiden Hälften des Gesichtsfeldes die gleiche Mischung, so dass eine photometrische Vergleichung der verschiedenfarbigen Lichtquellen dadurch ermöglicht wird. Benutzt man bei dieser Zusammenstellung des Instrumentes das Nicol'sche Prisma N, so ergibt sich für die Einstellung des Photometers auf gleiche Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes, dass man das Nicol'sche Prisma drehen kann wie man will, und stets gleiche Helligkeit auf beiden Seiten bleibt. Es erfolgt nämlich die durch die Drehung des Nicols bewirkte Vergrösserung oder Verminderung der Helligkeit in genau gleichem Maasse für die Strahlen der Lichtquelle J_1, wie für diejenigen der Lichtquelle J_2 in Folge der symmetrischen Anordnung des Instrumentes. Dieses Photometer besitzt also ein Kriterium für die richtige Einstellung auf gleiche Helligkeit und bietet so eine Verbesserung der bisherigen Messungen. Gleichheit der Intensität ist dann vorhanden, wenn bei Drehung des Nicols N sich keine Veränderung der Intensität auf beiden Seiten zeigt. Krüss hat an dem Apparate ausserdem 2 Schieber s_1 und s_2 angebracht, durch welche nach Belieben sowohl die von der Lichtquelle J_1 als die von der Lichtquelle J_2 kommenden und durch das Kalkspathprisma B gehenden Strahlen abgeblendet werden können.

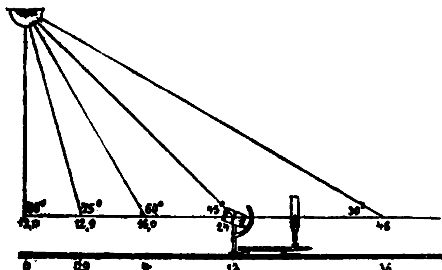
Das Weber'sche Photometer (J. 1884. 1274) wird nach C. Schenkl[1]) von Schmidt & Hänsch in Berlin jetzt auch in vereinfachter Form geliefert. Die Theilung auf dem Tubus ist in halbe Centimeter getheilt und der Index nicht durch Zahnstange und Trieb, sondern durch einen Schieber zu bewegen. Die Anbringung der Milchglasplatten und das Vorschlagen der farbigen Gläser ist ebenfalls einfacher als früher, so dass dieses Instrument an Handlichkeit wesentlich gewonnen hat und seine Einführung in die Praxis noch leichter geworden ist.

Winkelphotometer. Zur Bestimmung der Leuchtkraft der nach abwärts brennenden Lampen empfiehlt S. Elster[2]) das von Elster gearbeitete Bunsen'sche Controlphotometer mit zwei Scalen, deren vordere sich auf die in 366 Millim. Entfernung mit dem Schirme verbundene Maasseinheit bezieht, mit einem neuen Schlitten zu versehen. Bei demselben ist der Kasten mit dem Photometerpapier in einem Bügel so aufgehängt, dass das Papier sich um die in seiner Mitte befindliche Horizontallinie als Achse drehen kann. Am Bügel befindet sich eine Bogenscale, an welcher der Kasten durch eine Druckschraube in verschiedenen Stellungen befestigt werden kann. Die Mitte der Flecken im Papier bleibt bei der Drehung immer in gleicher Höhe über den Photo-

1) Gastechniker 1887 S. 194.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1887 S. 1094; 1888 S. 46.

meterschienen; die Vergleichsflamme wird mit ihrem Lichtcentrum auf dieselbe Höhe gestellt, so dass die Strahlen von dieser Seite her stets wagrecht auf das Papier treffen. Der Vergleichsbrenner ist nicht fest auf dem Schlitten, sondern lässt sich durch eine Gleitbahn dem Papier nähern und von ihm entfernen. Da beim Nähern der Beleuchtungswerth wächst, umgekehrt beim Entfernen sich verkleinert, so sind die Werthe für jede Stellung durch eine genaue Scale an der Gleitbahn festgelegt, so dass die Entfernung 366 Millim. mit 1 beziffert ist, und der Umfang von 0,5 bis 4 reicht. Die zu messende Lichtquelle muss mit ihrer Mitte in halber Photometerlänge über der Sehachse des Photometer-Kastens senkrecht über einem Endpunkte der Photometertheilung aufgehängt werden. Auf diese Stellung der Lichtquelle zum Photometer beziehen sich die Werthe der mitgelieferten Tabelle. Es sind nämlich (Fig. 17) von der Lichtquelle aus in je 5° Abstand verschieden geneigte Strahlen nach der Photometertheilung gezogen gedacht, und die Schnittpunkte mit der vorderen Scale angegeben, wie die unterste Zahlenreihe der Figur einige aufweist. Für diese Punkte bestimmt nun der Abstand von der zu messenden Flamme den Werth. Die neuen Werthe 12, 12,9 u. s. w. sind in der Figur unterhalb der Gradzahlen 90, 75 u. s. w. angedeutet. Für jeden eingestellten Winkel muss nun der Schirm so stehen, dass er den Winkel zwischen gemessenen und messenden Lichtstrahlen halbirt. Zur Vereinfachung der Einstellung sind die Winkel an der Bogenscale doppelt beziffert, also entspricht der abgelesenen Zahl 60° eine Stellung des Papiers von 30° gegen die Strahlenrichtung, gemäss der Neigung der Lichtstrahlen von 60° gegen den Horizont, wenn der Schlitten mit der Marke für den Schirm auf den Theilstrich 4 der vorderen Scale gestellt ist. — Als Vergleichsbrenner für das Messen dient ein Elster'scher Argandbrenner mit verstellbarem Luftzutritte, welcher gestattet, Flammen von 1 bis 10 Kerzen Lichtstärke in verschiedenen Farbentönen herzustellen, so dass damit ein Mittel gegeben ist, die bedeutenden Farbenunterschiede zwischen den Lichteinheiten und den Intensivflammen auszugleichen. — Soll nun eine Lichtquelle von vielleicht 200 Kerzen untersucht werden, unter 60°, so wird der Schlitten auf Punkt 4 der vorderen Scale gestellt, der Kasten soweit geneigt, bis der Zeiger desselben auf 60 einspielt, dann wird eine Lichtquelle von ungefähr 6 Kerzen im Vergleichsbrenner hergestellt und durch Bewegung des Brenners in der Gleitbahn gleiche Beleuchtung des Papiers bewirkt; die abgelesene Zahl, vielleicht 2 1/4 mit der Werthziffer 60°, d. i. 16,

Fig. 17.



multiplicirt, gibt 36. Ist nun die Maassflamme durch Vergleichung mit einer Einheit nach Ausführung der Versuchsreihe zu $5^1/_2$ Kerzen festgestellt, so beträgt die Leuchtkraft der gemessenen Flammen $36 \times 5^1/_2 = 198$ Kerzen.

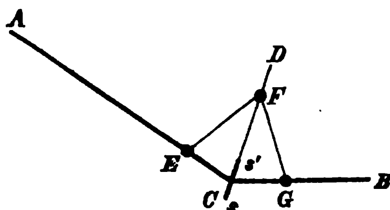
Die Nothwendigkeit, Helligkeitsmessungen nicht nur in der wagrechten, sondern auch in anderen Richtungen zu machen, wurde namentlich fühlbar bei der Prüfung elektrischer Bogenlampen, neuerdings aber auch für die Gasbeleuchtung, besonders für die umgekehrten (invertirten) Brenner (vgl. S. 110). Um dieses zu ermöglichen, muss man entweder Spiegel anwenden (J. 1887. 54), oder den Photometerschirm so drehen, dass er in der Halbirungslinie des Winkels stehe, welchen die zu untersuchenden Strahlen einer Lampe mit den wagrechten Strahlen einer Vergleichslichtquelle bilden. Das hierfür bestimmte sogenannte Radialphotometer von W. J. Dibdin[1]) besteht aus zwei senkrechten Trägern, von denen der eine fest mit dem Grundbrette verbunden ist, während der zweite mittels Rollen auf dem Grundbrett seitlich verschoben werden kann. Die beiden Träger sind durch eine Stange mit einander verbunden, deren beide Enden sich um wagrechte Achsen drehen und mit diesen in den senkrechten Schlitzen der beiden Träger sich verschieben lassen. Die Enden dieser Stange können ferner in jeder Höhenlage festgestellt werden. An jedem dieser Enden befindet sich ein Theilkreis, welcher mit auf und nieder beweglich ist. Der Kreis an dem festen Träger ist in Grade getheilt, der zweite Kreis an dem beweglichen Träger in halbe Grade, welche aber wie ganze numerirt sind, so dass also ein und dieselbe Zahl von Graden auf dem zweiten Kreise genau dem halben Winkel entspricht wie auf dem ersten. An dem ersten Kreise liest man die Neigung der Verbindungsstange oder diejenige der von der zu prüfenden Flamme auf den Photometerschirm fallenden Strahlen gegen die Horizontale ab. Auf dem zweiten Kreise ist der Photometerschirm drehbar angebracht und dieser wird bei der Messung mit dem daran befindlichen Zeiger auf dieselbe Zahl gestellt, welche man an dem ersten Kreise abliest. Dann ist der Photometerschirm also um die Hälfte des Neigungswinkels der Verbindungsstange gegen die Horizontale geneigt und wird von Strahlen, die einerseits von der vor dem Kreise an dem festen Träger stehenden, zu untersuchenden Lampe, andererseits von der auf einem horizontalen, an dem beweglichen Träger befestigten Arm verschiebbaren Vergleichsflamme auf ihn fallen, unter dem gleichen Winkel getroffen.

H. Krüss[2]) empfiehlt nun, eine Vorrichtung anzubringen, durch welche sich der Photometerschirm von selbst in die Halbirungslinie des Winkels einstellt, welchen die bewegliche Verbindungsstange und der feste wagrechte Arm, an welchem sich die Vergleichsflamme verschiebt, mit einander bilden. Der zweite Theilkreis ist dann vollständig überflüssig. — Es sei *AC* (Fig. 18 S. 36) die bewegliche Verbindungsstange der beiden Träger des Dibdin'schen Radialphotometers und *CB* der feste

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884 S. 277; 1885 S. 250; vgl. J. 1886. 53.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1887 S. 1145.

wagrechte Arm, auf welchem die Vergleichslichtquelle verschoben wird. Der Photometerschirm befindet sich in ss_1 und ist also um den Punkt C drehbar. In der Verlängerung des Photometerschirmes und fest mit demselben verbunden ist die Stange CD. In gleichen Entfernungen von C sind an der Stange AC und dem Träger CB die gleich langen Stangen EF und GF angebracht, welche bei F derartig mit einander und mit der Stange CD verbunden sind, dass sie mit ihren Endpunkten F an der Stange CD beweglich sind. Die Folge dieser Anordnung wird sein, dass bei einer Drehung der Stange AC um einen bestimmten Winkel die Stange CD und mit derselben der Photometerschirm ss_1 sich um den halben Winkel drehen wird, so dass sich der Photometerschirm bei jeglicher Stellung der Verbindungsstange AC in der Halbirungslinie des Winkels ACB befindet.

Fig. 18.



Bei dem Photometer von J. E. Dessendier (D. R. P. Nr. 40 996) soll die Lichtstärke durch die Menge des aus Chlorknallgas gebildeten Chlorwasserstoffes gemessen werden. (Für die praktische Lichtmessung ist dieser Vorschlag ohne jede Bedeutung, da hierdurch nur die chemisch wirkenden Strahlen gemessen werden.)

R. Hislop[1]) prüfte die Leuchtkraft verschiedener Leuchtgassorten unter 13 Millim. Druck und stündlich 142 Liter Gasverbrauch aus Zweiloch-Jetbrennern, deren Löcher aber unter verschiedenen Winkeln gebohrt waren:

	Leuchtkraft in Kerzen:							
Winkel der Bohrungen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
18°	17,90	—	—	—	—	—	—	—
20°	17,56	19,77	21,94	23,29	24,20	25,36	27,42	—
22°	—	—	22,25	—	—	—	—	—
24°	—	—	—	23,80	—	—	—	—
25°	17,14	19,17	21,86	23,69	25,45	26,33	28,22	—
28°	—	—	—	—	26,29	—	—	—
30°	16,55	18,45	21,49	23,09	26,08	27,51	29,25	30,27
33°	—	—	—	—	—	28,40	—	—
35°	15,88	17,73	20,98	22,48	25,55	28,05	29,60	31,20
37°	—	—	—	—	—	—	30,28	—
40°	—	—	20,40	22,18	24,51	27,19	29,70	31,87
45°	—	—	19,71	21,27	23,78	26,54	28,93	32,60
50°	—	—	—	—	—	26,00	28,12	31,66
55°	—	—	—	—	—	—	—	30,80

Vergleichende Lichtmessungen mit Kerzen aus Stearin und Paraffin, sowie sogen. Compositionskerzen von H. Bunte und Scheithauer[2]) führten zu folgenden Ergebnissen:

1) Gasworld 1888.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 401.

Kerzensorten	Aeussere Beschaffenheit			Docht			Kerzenstoff		Stündlicher Stoffverbrauch	Flammenhöhe			Leuchtkraft A. N. K. Amylacetlampe			Stoffverbrauch für Stunde und A.-Normalkerze	1 Kilogrm. Leuchtstoff liefert A.-Normalkerzen Stunden
	Länge	Durchmesser	Mittleres Gewicht einer Kerze	Anzahl der Schnüre	Anzahl der Fäden	Gewicht von 1. Meter Docht	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt		grösste	geringste	mittlere	Maximum	Minimum	Mittel		
A. Stearinkerzen.	cm	cm				Grm.	0	0	Grm.	mm	mm	mm					
A. Motard & Cp., Berlin; Prima	28,6	2,0	79,1	5	25	0,908	54—55	56—55	8,5766	50	47	48,6	1,18	1,01	1,09	7,868	127,0
dieselbe Secunda	27,5	2,0	77,5	5	25	0,8685	46—47	50	8,5510	48	45	46,9	1,16	1,04	1,11	7,704	129,8
dieselbe Tertia .	24,9	1,7	51,1	5	25	0,875	46—48	50—46	8,7187	45	40	42,0	1,08	0,82	0,91	9,581	104,4
Overbeck & Sohn, Dortmund; Prima (Adler-Kerzen)	25,7	2,0	74,97	3	36	1,293	50—51	51,5—50,5	9,6368	51	48	49,6	1,28	1,20	1,23	7,835	127,6
dieselbe Secunda	26,4	2,0	75,9	3	36	1,362	47—49	48—47	9,4560	54	48	51,3	1,38	1,22	1,28	7,387	135,4
J. G. Siegert & Sohn, Neuwied a. Rh.; Prima (Milly-Kerzen)	19,0	2,4	77,86	5	60	2,155	55—56	58—57	10,8989	73	57	66,8	2,10	1,60	1,79	6,088	164,2
Victor Haehl & Co., Ruprechtsau bei Strassburg; Krone . . .	22,6	2,2	70,2	5	55	2,063	56—57	58—57	10,5260	66	59	62,0	1,46	1,22	1,30	8,097	123,4
dieselbe Prima . . .	25,6	2,1	78,6	5	45	1,58	54—55	56—55,5	9,8436	60	53	56,3	1,20	1,08	1,13	8,711	114,8
Stettiner Kerzen- und Seifenfabrik Stettin; Prima (Stettiner Adler-Kerzen)	28,0	2,0	78,1	3	34	1,24	50—51	53,5	9,5753	57	52	54,4	1,33	1,18	1,24	7,722	129,5
Münzing & Cp., Heilbronn; Prima	29,6	2,1	96,1	5	50	1,68	51,5—53	58—56	10,3594	63	57	59,3	1,40	1,13	1,32	7,848	127,4
B. Paraffinkerzen.																	
A. Riebeck'sche Montan-Werke (Brillant-Paraffinkerzen, enth. 2,2 Proc. Stearin)	24,0	2,0	70,3	3	42	1,135	56	54	8,4684	63	55	60,1	1,50	1,23	1,35	6,273	159,4
C. Compositionskerzen.																	
A. Riebeck'sche Montan-Werke (enth. 36,67 Proc. Stearin) . .	29,5	2,1	92,9	3	45	1,78	47—48	44	8,5356	58	53	55,8	1,32	1,11	1,23	6,939	144,1

Bei Vergleichung dieser Werthe fällt zunächst auf, dass die Stearinkerze von Siegert eine Ausnahmestellung einnimmt; sie besitzt einen erheblich grösseren Durchmesser, stärkeren Docht und dementsprechend grössere Flammenhöhe und Leuchtkraft. Es zeigt sich auch hier, wie bei anderen Leuchtstoffen, dass bei grösseren Flammen die Leuchtkraft in weit stärkerem Verhältniss wächst als der Materialverbrauch; die Kerze zeigt bei 1,79 A.-N.-Kerzen Leuchtkraft den geringsten stündlichen Verbrauch von 6,088 Grm. die Stunde oder die grösste Lichtmenge für 1000 Grm. von 164,2 Stunden A.-N.-Kerzen. Die aus 1000 Grm. Kerzen erzeugte Lichtmenge ist hiernach bei Paraffin und Compositionskerzen erheblich grösser als bei Stearinkerzen von etwa der gleichen absoluten Leuchtkraft. Nimmt man den Werth für Paraffin zu 159 A.-N.-Kerzenstunden, den des Stearins zu 129 A.-N.-Kerzenstunden für 1000 Grm., so würde sich für die Compositionskerze entsprechend ihrer Zusammensetzung aus 2 Theilen Paraffin und 1 Theil Stearin eine Lichtmenge berechnen von $\frac{(2 \times 159) + 129}{3} = \frac{447}{3} = 149$ Stunden A.-N.-Kerzenstunden. Diese Zahl weicht von den oben gefundenen von 144 A.-N.-Kerzenstunden so wenig ab, dass man sagen kann: In der Compositionskerze wird aus den beiden zur Mischung verwendeten Stoffen die gleiche Lichtmenge producirt, wie wenn dieselben für sich verbrannt werden.

Zu einem für die Paraffin- und Compositionskerzen noch günstigeren Resultat gelangt man, wenn man statt des Stoffverbrauches für die Lichteinheit die Kosten derselben zu Grunde legt. Der Preis der Paraffinkerzen beträgt gegenwärtig nur etwa 80 Proc. desjenigen der Stearinkerzen Prima-Qualität; das Preisverhältniss der Compositionskerzen zu Secunda-Stearinkerzen wird von den Riebeck'schen Montanwerken wie 75 zu 90 angegeben. Die Kosten für gleiche Lichtmengen (vgl. J. 1883. 1229) verhalten sich demnach wie folgt:

Paraffinkerzen	Compositionskerzen	Stearinkerzen
503	578	775

Paraffin, Ozokerit, Wachs und Stearin.

Paraffin in Erdöl. Nach R. Zaloziecki[1]) bildet das Paraffin den werthvollsten Bestandtheil des Erdöles. Bekanntlich unterscheidet sich Ozokerit oder im gebleichten Zustande Ceresin vom Paraffin nur unwesentlich und sind zu diesen Unterschieden das Fehlen einer krystallinischen Structur, des Glanzes und Klanges, ferner eine grössere Geschmeidigkeit und Knetbarkeit beim Ceresin dem Paraffin gegenüber zu rechnen. Andere Merkmale, wie chemische Zusammensetzung, Schmelzpunkt, specifisches Gewicht sind bei beiden innerhalb gewisser Grenzen wechselnd, deshalb nicht maassgebend. Es waren jedoch diese Kennzeichen bei Vielen so entscheidend, dass sie Paraffin im Ozokerit

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 318 u. 361.

blos als „präformirt“ angesehen und dessen Entstehung erst durch den Destillationsprocess erklärt haben, und weil dabei auch flüssige Produkte in grösserer Menge auftreten, findet man auch die Ansicht verbreitet, bei der Destillation wird der Ozokerit in Paraffin und Erdöl gespalten. Jedenfalls stand dieser Ansicht die Begründung zur Seite, dass man auf anderem Wege als durch Destillation aus dem Ozokerit oder dem Ceresin zum Paraffin nicht gelangen konnte. Es war das jedenfalls ein negativer Beweis, der nur dafür stimmte, wie wenig auf diesem Gebiete überhaupt aufgeklärt war. Es wurde nun eine grössere Partie selbstbereiteten Ceresins, bei 65° schmelzend, in der Wärme in einem Ueberschuss von Amylalkohol gelöst und darauf der grösste Theil sich wieder ausscheiden gelassen, wobei sich zeigte, dass derselbe in deutlichen perlmutterglänzenden Blättchen krystallinisch war. Die ausgeschiedene Masse wurde filtrirt, vom anhängenden Alkohol abgepresst und darauf derselben Bearbeitung wiederholt unterworfen. Nach fünfmaligem Umkrystallisiren war die Masse nach dem Schmelzen und Wiedererstarren durchscheinend, deutlich krystallinisch, die Erstarrungsfläche hatte dieselben Eigenthümlichkeiten wie beim Paraffin und ist die Erscheinung vom Heben des Schmelzpunktes begleitet gewesen. Bei weiterer Behandlung sind alle diese Eigenschaften schärfer hervorgetreten, so dass bei zehnmaliger Wiederholung das erhaltene Produkt vom eigentlichen Paraffin wenig unterschieden war und eine Zunahme des Schmelzpunktes um 4° stattgefunden hatte. Die in Amylalkohol aufgelösten und aus dem Ceresin entfernten Bestandtheile waren weiche Massen, anfänglich von Salbenbeschaffenheit, hatten ursprünglich 32 bis 33° Schmelzpunkt, der allmählich angestiegen ist. Es scheint daraus hervorzugehen, dass im Ceresin oder, was dasselbe ist, im Ozokerit neben eigentlichem krystallinischen Paraffin auch andere kolloide Bestandtheile (amorphes Paraffin) enthalten sind, welche auf dasselbe krystallisationshindernd einwirken, durch Amylalkohol aber theilweise entfernt werden können, weil ihnen darin eine grössere Auflöslichkeit zukommt als dem Paraffin. Es ist beachtenswerth, dass durch öftere Behandlung des Ceresins mit Amylalkohol dasselbe von diesen Stoffen grösstentheils befreit wird und das darin befindliche Paraffin seine Krystallisationsfähigkeit zurückerlangt. Auf den nämlichen Ursachen scheint auch das Krystallinischwerden der Ozokeritdestillate zu beruhen und vollzieht sich ihre Entfernung in diesem Falle durch eine Zersetzung oder Veränderung beim Destillationsprocesse.

Wiederholt wurde bei der Destillation des schweren Erdöles die Bildung schön ausgebildeter Krystallblättchen beobachtet, während das zur Destillation genommene Material im Ganzen gallertartig formlos war. — Es ist hier eine doppelte Annahme möglich. Entweder ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des ganzen oder nur eines Theiles der festen Bestandtheile beim Destilliren, und das Paraffin wird aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand verwandelt, oder aber es ist gleichzeitig oder auch ausschliesslich eine Aenderung des vermittelnden Mediums (Mutterlauge) bei der Destillation

denkbar. — Es ist wohl leicht erklärlich, dass in der dunkelgefärbten, im hohen Grade zähen und harzigen Masse, wie sie gewöhnlich die Erdölrückstände vorstellen, Krystallbildungen auf Schwierigkeiten stossen können; es genügt der Hinweis auf die Melasse, aus welcher trotz des bedeutenden Zuckergehaltes derselbe nicht zur Krystallisation gebracht werden kann, ja es sind Fälle bekannt, wo ganz geringe Mengen fremder Stoffe in der Mutterlauge dem Anschiessen der Krystalle hinderlich sind, wie z. B. verdickende und gelatinirende Stoffe, welche die freie Beweglichkeit der Moleküle naturgemäss beeinträchtigen müssen. Man könnte annehmen, die Erdölrückstände stellen eine Art Paraffinmelasse dar und sich damit sogar begnügen lassen, sobald durch Reinigung derselben, wie es ja bekanntlich bei der Fabrikation der Vaseline üblich ist, auch die Krystallisationsfähigkeit des Paraffins wachgerufen wäre. Dem ist jedoch nicht so, denn in gebleichten Erdölrückständen oder im natürlichen Vaselin können in der Regel auch keine deutlichen Krystallbildungen wahrgenommen werden, vielmehr stellt dieselbe eine homogene salbenartige Masse dar. Consequenterweise muss also behauptet werden, natürliches Vaselin enthalte trotz der Reinigung krystallisationshindernde Bestandtheile und durch die Art und Weise der üblichen Reinigungsmethoden werden dieselben nicht entfernt. — Das gewöhnliche Vaselin enthält bekanntlich zwei Bestandtheile, einen flüssigen und einen festen; es stand somit zu untersuchen, welchem von denselben die krystallisationshindernden Erscheinungen vorzüglich ihre Entstehung zu verdanken haben. Es wurde daher eine Probe Vaselin in seine Bestandtheile gespalten und darauf der flüssige Theil in der Weise untersucht, dass verschiedene Mengen Ozokeritparaffin damit in der Wärme gemischt wurden, oder mit anderen Worten künstliche Vaseline bereitet, welche sich jedoch wesentlich von den natürlichen durch den Mangel an Homogenität unterschieden, nicht als ob das Oel beim Stehen sich ausgeschieden hätte, sondern die Masse war von deutlichen Krystallausscheidungen durchsetzt (die jedoch keineswegs dieselbe Ausbildung hatten wie in den Destillaten) und somit dargethan, dass die Oele nicht absolut krystallisationsstörend waren, vielmehr diese Eigenschaft den festen Bestandtheilen selbst eigen sein konnte. Aehnliche Verhältnisse sind auch in den Beziehungen zwischen Ozokerit-Ceresin und Paraffin zu finden. Es kann demnach eine Analogie damit und zwischen Erdölrückständen Vaselin und Erdölparaffin statthaft und zulässig sein. Wie bereits bemerkt, sind Ozokerit und Ceresin nicht deutlich krystallinisch, das durch Destillation daraus entstehende Paraffin besitzt aber in hohem Grade krystallinische Structur und doch kann nicht gut von einer vor sich gegangenen gänzlichen Aenderung desselben durch den Destillationsprocess gesprochen werden; vielmehr muss derselbe als eine theilweise Reinigung aufgefasst werden und lässt sich ja auch auf anderem Wege, wobei jedwede Veränderung ausgeschlossen ist, erreichen. Naheliegend stand demnach zu untersuchen, ob Erdölrückständen nicht ein gleiches Verhalten eigen sei. Den Versuchen wurden bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Rückstände

aus dem Erdöl, Abkunft Klentschany, ausgezeichnet durch eine seltene Reinheit, unterworfen und mit Amylalkohol wie früher Ceresin behandelt. Da jedoch das Auspressen in diesem Falle, selbst durch einige Lagen dichter Leinwand, wegen des Durchsickerns der anfänglich gequollenen Masse nicht gut anzustellen war, wurde der Vorgang dahin geändert, dass statt zu pressen die flüssigen Antheile durch Aufsaugen auf porösen Steinen abgeschieden wurden. Nach fünfmaliger Wiederholung der Operation wurde eine harte Masse erhalten mit 59° Schmelzpunkt, die ausgezeichnet krystallinisch und transparent war, vom Paraffin somit nicht zu unterscheiden. — Die Behandlung mit Amylalkohol hat demnach auch hier denselben Erfolg aufgewiesen und die Wirkung dürfte auch die nämliche gewesen sein, indem eine theilweise Entfernung colloidaler Stoffe durchgeführt wurde. Es muss aus dieser Erscheinung demnach die Folgerung gezogen werden, dass krystallinisches Paraffin bereits im gereinigten Erdöle, ebenso wie im gereinigten Ozokerit fertig enthalten ist neben anderen festen Bestandtheilen, welche vermöge der ihnen eigenen colloidalen Natur auch die Krystallisationsfähigkeit desselben beeinträchtigen, dass ferner bei der Destillation vorwiegend diese Bestandtheile zerstört oder umgewandelt werden und im Destillate Paraffin von ihnen bis zu einem gewissen Grade befreit erscheint.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass unter den Destillationsprodukten des Paraffins immer flüssige Produkte auftreten, mag die Destillation auf welche Art immer geleitet werden, ein Beweis, dass dieselbe stets von Zersetzungen begleitet ist. Dasselbe Verfahren zeigt gebleichter Ozokerit und auch die festen paraffinartigen Bestandtheile des Erdöls, welche jedoch, weil von ihnen öfters die Rede sein wird, kürzer mit natürlichem Paraffin oder Protoparaffin bezeichnet werden sollen, zum Unterschied von Pyroparaffin oder dem bei der Destillation des Erdöles erhaltenen. Diese Benennung ist insofern gerechtfertigt, weil zwischen beiden thatsächlich Unterschiede bestehen. Eine andere Beobachtung umfasst die Erscheinung, dass bei gleichartiger Destillation Ceresin und Protoparaffin unverhältnissmässig mehr Zersetzungsprodukte geben als Paraffin oder Pyroparaffin. Vollständig gebleichter Ozokerit und gebleichte Erdölrückstände sind fast reine Kohlenwasserstoffe, aus ihrem Verhalten gegen Reagentien zu schliessen, der gesättigten Reihe angehörend. Für das krystallinische destillirbare Paraffin kann man im Anschlusse an die Untersuchungen Krafft's die Normalstructur voraussetzen, und da ausser den krystallinischen in den vorher genannten Stoffen noch amorphe (gelatinirende) Kohlenwasserstoffe sich vorfinden, so ist anzunehmen, dass denselben eine andere als die normale Structur zukommt. Es ist dieses wenigstens höchst wahrscheinlich, da ja in den niedrigeren Antheilen neben Normalparaffinen Isomere mehrmals aufgefunden worden, aber auch wohl möglich, dass sie anderen ebenfalls gesättigten Gruppen angehören, wie z. B. den Naphtenen oder hydrogenisirten aromatischen oder noch gänzlich unbekannten Gruppen. Gerechtfertigt ist die Annahme jedenfalls, dass

sie der Ueberhitzung nicht Stand halten können und bei der Destillation grösstentheils zerfallen, während die einfacher gebauten widerstandsfähigeren Normalparaffine unter geringerer Spaltung destillirt werden können, denn die sonst mögliche Auffassung, dass bei der Destillation eine molekulare Umlagerung stattfindet, ist derart, dass aus einer Iso- eine Normal-Bindung hervorgeht, nicht zulässig.

Engler und Böhm (vgl. S. 67) haben durch Ermittelung der procentischen Zusammensetzung des festen Bestandtheils des Vaselins und des bei der Destillation desselben im Vacuum gebildeten krystallinischen Produktes geringe Unterschiede in der Zusammensetzung gefunden. Die Erklärung dieser Erscheinung wurde gesucht in einer rein mechanischen Scheidung in wasserstoffreichere Theile, welche überdestillirten und wasserstoffärmere, welche zurückblieben, oder darin, dass durch einen Dissociationsprocess wasserstoffreichere und kohlenstoffärmere Produkte gebildet wurden. Der Uebergang vom amorphen in den krystallinischen Aggregatzustand kann dadurch erklärt werden, dass bei der Einwirkung der Hitze (durch Verdampfung und darauf folgende Condensation) entweder physikalische Veränderungen vor sich gehen und die Bildung einer neuen Abart zu Stande bringen oder aber, dass sich die Veränderungen auch auf die Structur erstrecken und molekulare Umlagerungen bedingen. Da jedoch krystallinische Produkte in der nicht destillirten Substanz entdeckt wurden, so können demnach die Veränderungen sich blos auf einen Theil (amorphen) erstrecken und sind wegen der dabei stattfindenden Erniedrigung des Schmelzpunktes vor sich gegangene Zersetzungen nicht ausgeschlossen. — Nach Reichenbach krystallisirt Paraffin in dreierlei Formen, nadelförmig, eckig-körnig und in perlmutterglänzenden Blättchen. Hofstädter (1854) bestätigt diese Angaben und führt aus, dass zuerst die nadelförmigen Formen, darauf die eckigen sichtbar werden und zum Schlusse die blättchenartigen erscheinen. Fritsche (1858) findet in der ätherischen Lösung des Ozokerits unter Mikroskop unregelmässige, sehr feine und dünne concentrisch gruppirte Krystallblättchen und in der 95° Alkohollösung sehr feine unregelmässige Blättchen. Zaloziecki hat sämmtliche Produkte mit dem Mikroskope untersucht und zwar: Ceresin, Braunkohlen-, Ozokerit-, Proto- und Pyroparaffin und dabei abweichende Resultate erhalten. Die Hauptmasse des Paraffins unter Mikroskop besteht aus glänzenden, schichtenförmig übereinandergelagerten Blättchen mit unregelmässiger dunkler Begrenzung, nadelförmige Bildungen wurden in alkoholischer Lösung nicht wahrgenommen, dagegen Formen, welche früher wahrscheinlich der Gruppe der eckigen Körner zugezählt wurden. Die charakteristischen und am deutlichsten ausgeprägten Erscheinungen beim Mikroskopiren des Paraffins in alkoholischer Lösung (Aethyl- und Amylalkohol) sind rhombische und hexagonale Täfelchen oder Blätter, welche, vorzüglich die letzteren, isolirt von der Hauptmasse gewöhnlich etwas nachträglich sich ganz regelmässig ausbilden und in jeder Gattung, freilich nicht ganz gleich ausgeprägt, zu finden sind. Am deutlichsten,

grössten und am besten ausgebildet erscheinen sie beim Paraffin und Ceresin. Kleiner und weniger deutlicher sind sie zu beobachten bei stärkerer Vergrösserung am Proto- und Pyroparaffin, sind jedoch immer zu finden und müssen für das Paraffin unter die Reihe charakteristischer Merkmale gezählt werden. Ihre Grösse und Ausbildung dürfte wahrscheinlich auf die grössere oder geringere Reinheit des Paraffins und in der Gegenwart anderer darauf bezughabender Bestandtheile zurückzuführen sein.

Wie bereits bemerkt, bildet Paraffin den werthvollsten Bestandtheil des Erdöles, und aus diesem Grunde sollte der Gehalt desselben in einem bestimmten Rohöle von grosser Bedeutung sein und den Werth desselben unter sonst gleichen Bedingungen beeinflussen. Doch ist bis nun das Paraffin im Erdöle, wenn auch dessen Gewinnung öfters angestrebt wird, auf den Preis desselben von keinem Einfluss gewesen, wohl aus dem Grunde, dass es an einem halbwegs verlässlichen Bestimmungsverfahren gefehlt hat, um die Resultate miteinander vergleichen zu können und vielleicht auch deshalb, dass über die Art und Weise des Vorkommens des Paraffins im Rohöl, über seine Eigenschaften und sein Verhalten bei der Destillation Unklarheit geherrscht hat. Das Verfahren, wie bis nun der Paraffingehalt in Rohölen ermittelt wurde, bestand in einer dem Grossbetriebe angepassten Arbeitsweise im Kleinen, indem die Rückstände von der Kerosindarstellung bis zur Verkokung weiter destillirt, die Destillate zur Krystallisation angestellt, die Krystalle von den Oelen abfiltrirt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und gewogen wurden. Die Fehlerquellen bei diesem Verfahren sind mannigfaltiger Art und die hauptsächlichsten: die Löslichkeit des Paraffins in Oelen, welche vom qualitativen Charakter der beiden Bestandtheile und von der Temperatur abhängig ist und zweitens die Verschiedenheit in der Destillationsweise sowohl unter sich, wie auch zwischen Grossbetrieb und Probe im Kleinen. Dass die Art und Weise der Destillation von erheblichem Einflusse auf das Ergebniss der Destillate ist, wird allgemein anerkannt und Thatsache bleibt ferner, dass selbst geringe Unterschiede in den Ausmessungen der Destillationsgefässe auf die Ausbeute zurückwirken. Alle im Kleinen, im Laboratorium ausgeführten Probedestillationen der Rohöle auf Leuchtölausbeute geben zu niedrige Resultate im Vergleich zu der Fabrikspraxis und diese Unterschiede pflegen manchmal bedeutend zu sein (5 bis 15 Proc.), so dass dieselben zur Beurtheilung der Güte des Rohstoffes kaum hinreichen können. Es dürfte wohl nicht leicht sein dafür eine kurze Erklärung abzugeben, aber wahrscheinlich auf das Verhältniss der Heizfläche zum Dampfraum, Steighöhe, Kühlquerschnitt und Destillationsdauer zurückzuführen sein. Alle diese Verhältnisse werden in höheren Temperaturen, welche die Darstellung des Paraffins verlangt, noch verwickelter, denn zur eigentlichen Destillation gesellt sich auch ein Zersetzungsprocess im grösseren Maassstabe und dabei ist es gleichgiltig, ob wir die Anwesenheit des Paraffins im Destillat auf blosses Ueberdestilliren, oder eine Umwandlung während desselben oder endlich auf einen thatsächlichen

Bildungsprocess zurückführen. — Es haben daher die bis jetzt bekannt gewordenen Angaben über das Paraffin im Erdöl nur einen beschränkten Werth, und zudem geben sie nicht den Gehalt an ursprünglichem Material im Rohöl, sondern nur den Procentsatz in den Destillaten.

Die angegebenen Zahlen sind ungemein schwankend für ein und dieselbe Gattung Erdöl, so z. B. für pennsylvanisches 2 bis 3 und 0,7, für Baku'sches 0,25 und 5 Proc., für galizisches 1 bis 3 und 11,4 Proc., und diese Unterschiede können nur theilweise von der Beschaffenheit der Rohöle herrühren, sondern sind Folge der Bestimmungsart. Es folgert sich daraus die Nothwendigkeit der Feststellung und Vereinheitlichung einer Bestimmungsart, welche, sobald sie von Allen befolgt wird, diesen Unsicherheiten ein Ende bereiten muss. — Es sind nun bei 16 bis 18° zum Lösen von 1 Th. Paraffin 450 000 Th. Aethylalkohol, 370 Th. Amylalkohol oder 12 000 Th. einer Mischung aus gleichen Theilen Amylalkohol und Aethylalkohol von 75° Tr. erforderlich. Zur quantitativen Bestimmung des Paraffins in Rohölen u. dgl. löst man dementsprechend 10 bis 20 Kubikcentim. der Probe in der fünffachen Menge Amylalkohol, setzt die gleiche Menge Aethylalkohol von 75° Tr. zu, lässt einige Stunden möglichst kühl stehen, filtrirt, wäscht mit einem Gemisch von 2 Th. Amylalkohol und 1 Th. Aethylalkohol nach, löst das gesammelte Paraffin in einem einfachen Auslaugeapparate in Benzin, verdunstet das Lösungsmittel bei 125° und wägt[1]). Man kann auf diese Weise auch das Paraffin neben Fettsäuren, Neutralfetten, Harzen und Harzölen, aber nicht neben Wachs bestimmen. Es ist nun nicht möglich ein Verfahren aufzufinden, welches eine völlige Trennung und Abscheidung der festen Bestandtheile (Paraffin) von den flüssigen bewerkstelligen sollte. Vielmehr muss eine Einigung erzielt werden über jene Eigenschaften, welche Kohlenwasserstoffe für den technischen Gebrauch zum Paraffin geeignet machen, und da diese in erster Linie durch den Schmelzpunkt bedingt werden, so ist man vor die Aufgabe gestellt, sich über jene niedrigste Schmelzpunktsgrenze zu einigen, bis zu welcher die Bestandtheile noch zu dem Paraffin zu rechnen sind. Für diese kritische Grenze wird 35 bis 40° vorgeschlagen und zwar aus dem Grunde, dass Paraffine von solchen Schmelztemperaturen im Gemenge mit anderen, gewöhnlich in Erdölrückständen sich vorfindenden, von denen die höchsten Glieder bei 60 bis 65° schmelzen, durchschnittlich ein Paraffin von 45 bis 50° Schmelzpunkt geben würden, welchem somit technisch verwerthbare Eigenschaften zukommen und zweitens, weil bei Anwendung dieses Verfahrens und Ausfällung bei 0° die zuletzt gefällten Antheile dieser Schmelzpunktsgrenze bei verschiedenen Erdölen nahekommen.

Vorläufig erscheint folgendes Verfahren zur Bestimmung des Paraffins im Erdöl am geeignetsten. Man scheidet aus dem Erdöle durch Destillation die flüchtigsten Bestandtheile bis 200° ab, nimmt einen gewogenen Theil des Rückstandes zur Untersuchung, indem man ihn zu-

1) Vgl. Dingl. 267 S. 274.

erst mit der 10fachen Menge Amyl- und darauf mit derselben Menge 75° Aethylalkohol versetzt und während 12 Stunden an einen Ort bei 0° (das Einhalten der Temperatur ist sehr wichtig, wenn es sich um Uebereinstimmung der Resultate verschiedener Versuche handelt, und kann leicht dadurch geregelt werden, dass man das Gefäss in schmelzendes Eis oder Schnee im Keller oder Eisschrank) stellt, darauf kalt filtrirt und den Niederschlag zuerst mit einem gekühlten Gemisch von 2 Th. Amyl- und 1 Th. 75° Aethylalkohol vollständig auswäscht, darauf den Amylalkohol durch Aethylalkohol am Filter verdrängt, in eine kleine Porzellanschale oder in einen Tiegel den Niederschlag abspült, bei 110° trocknet und darauf je nach der Reinheit desselben mit 5 bis 50 Proc. conc. Schwefelsäure, der $^1/_3$ rauchender zugemischt ist, bei 150 bis 160° während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde unter fleissigem Umrühren erhitzt, hierauf mit Blutlaugensalzrückständen versetzt und nach dem Ueberführen in den Extractionsapparat das nun reine Paraffin, dem jedoch eine gelbliche Farbe hartnäckig anhaftet, auslaugt. Die Verluste, die der rohe Paraffinniederschlag gegenüber dem gereinigten erfährt, sind mitunter sehr bedeutend, hängen von der Reinheit des Rohöles und dem Gehalte desselben und asphaltartigen Beimischungen ab und betragen 5 bis 60 Proc. — Die Bestimmung des Protoparaffins in Erdölen stellt jedoch meistens nur ein theoretisches Interesse dar, weil die unmittelbare Gewinnung desselben ohne Destillation vorerst zu noch ungelösten Aufgaben gehört, und die Ausführung derselben die Mengenverhältnisse ohne jedes Proportionalitätsgesetz ändert und somit keinen Schluss auf die thatsächlich mögliche Ausbeute zulässt. Es bleibt daher kein anderer Weg, als eine Probedestillation im Kleinen und die Bestimmung des Paraffins im Destillate, wobei jedoch die Behandlung mit Schwefelsäure wegfallen kann, weil das dabei gewonnene Paraffin nur unbedeutend verunreinigt ist. Es wäre eine Destillation im Vacuum aus einem Paraffin- oder Schwefelsäurebade am meisten zu empfehlen, der Einfachheit wegen wird man aber davon Abstand nehmen und ist dafür folgendes Verfahren zu empfehlen: Ein 10 bis 12 Centim. langes, 2 bis 2,5 Centim. breites Rohr aus schwerschmelzbarem Glase wird an einem Ende rund abgeschmolzen, an dem anderen mit einem Kork und einem knieförmig gebogenen Ableitungsröhrchen versehen. In das Rohr bringt man 10 Grm. Erdölrückstände, hängt dasselbe unter einem Winkel von 45° in ein Stativ und umgibt von Aussen mit einem dichten Drahtnetz. Das Ableitungsrohr steckt man in ein Probirgläschen, welches bestimmt ist das übergehende Produkt aufzunehmen, worauf mit einer Gaslampe der Inhalt bis auf einen kohligen Rückstand abdestillirt wird. Wird das Destillationsrohr und das Probirgläschen vor und nach der Operation gewogen, so bestimmt man zugleich den Rückstand und aus der Differenz den Verlust in Form von Gasen. Aus dem Proberöhrchen führt man den Inhalt in ein Wasserglas und bestimmt darin das Paraffin wie bereits mitgetheilt.

Viele Anzeichen sprechen dafür, dass während der Destillation der Rückstände Veränderungen mit dem Paraffin vorgehen, von denen die

Bildung eines ausgesprochen krystallinischen Gefüges die zuerst sich aufdrängende Erscheinung ist. Ausserdem findet bei einer so hohen Temperatur eine grössere Zersetzung statt, welche sich in dem Auftreten von Gasen und der Bildung der Kohle kundgibt. Es war mithin die Annahme nicht ausgeschlossen, dass an diesem Zersetzungsprocess Paraffin selbst theilnehmen konnte und zwar in doppeltem Sinne; einmal war eine thatsächliche Zersetzung, Spaltung des Paraffins denkbar, zweitens auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass unter den Zersetzungsprodukten anderer nicht paraffinartiger Stoffe Paraffin auftritt. Der erste Fall wäre mithin mit einem Verluste, der zweite mit einem Gewinne an Paraffin verbunden. Zur vorläufigen Entscheidung der Frage wurden Versuche in der Weise angestellt, dass aus dem Rohmateriale auf die bekannte Weise Paraffin ausgeschieden und das nun paraffinfreie Oel der Destillation unterworfen wurde. Es wurde ein grösserer Posten eines dunkelbraun gefärbten Rohöles von Lipinki mit der 10fachen Menge Amyl- und derselben Menge 75° Aethylalkohol versetzt und durch eine Woche bei 0° stehen gelassen, worauf der Niederschlag von der Lösung abfiltrirt und letztere von den Alkoholen durch Destillation befreit wurde. Darauf wurde noch weiter zur Trennung der leichteren Bestandtheile destillirt und das rückständige dicke Oel bis auf einen kohligen Rückstand in gewöhnlicher Weise abgetrieben. Die Destillate wurden in zwei Theile, einen leichteren und schwereren, getrennt und darauf an einem kühlen Orte ausgestellt. Bereits am zweiten Tage zeigten sich Paraffinschuppen, deren Menge noch in den folgenden Tagen zunahm, im Ganzen jedoch nicht allzu bedeutend war, so dass die ganze Masse bei dieser Temperatur (etwa 4 bis 6°) nicht gestand. Das ausgeschiedene und ausgepresste Paraffin zeigte 47° Schmelzpunkt. Das rückständige Oel wurde zu weiterer Ausscheidung mit dem Alkoholgemisch versetzt und lieferte wieder, wenn auch geringe Mengen Paraffin von 41° Schmelzpunkt. Um jedoch sicher zu sein, dass durch die ursprüngliche Behandlung mit den Alkoholen auch thatsächlich alles Paraffin (es ist hier Paraffin in dem bereits erörterten Sinne zu verstehen) ausgeschieden war, wurde ein Theil des schweren Oeles abermals der Behandlung mit Alkohol in niedriger Temperatur ausgesetzt, wobei zwar noch ein geringer Niederschlag entstand, derselbe aber bei Zimmertemperatur nach dem Abscheiden sich bereits flüssig erwiesen hat. Nichtsdestoweniger wurde diese zweite Lösung nach vorbereitender Behandlung abermals auf Paraffin destillirt und dieselbe Erscheinung bestätigt. Es zeigen demnach diese Versuche, dass bei der Destillation der Erdölrückstände eine thatsächliche B i l d u n g d e s P a r a f f i n s stattfindet, wobei jedoch über das Material, welchem dasselbe seine Entstehung verdankt, sowie über die Art und Weise derselben kein Aufschluss sich ergibt, vielmehr verlangte derselbe weitere Untersuchungen. Ein dunkelbraunes, fast schwarzes Erdöl von Kryg hat sich ebenso verhalten; dagegen das reine, weingelbe Rohöl von Klentschany bei Wiederholung des Versuches negative Resultate ergeben, d. h. das von Paraffin befreite Oel erwies sich bei der Destillation zur

Trockene nicht paraffinliefernd. Eine einfache Zusammenstellung der Eigenschaften der beiden paraffinbildenden Rohöle mit dem Klentschanyer musste auf die Vermuthung führen, dass die Ursache in dem Verhalten auf die Reinheit des letzteren zurückgeführt werden kann, dass somit gerade die Verunreinigungen der beiden ersten die Ursache der Paraffinbildung bei der Destillation ausmachen. Eine Bestätigung musste diese Ansicht finden, sobald man durch entsprechende Behandlung die dunklen Rohöle von diesen muthmaasslichen paraffinbildenden Verunreinigungen befreit und die gereinigten Rohöle, welche nachgewiesenermaassen aus reinen Kohlenwasserstoffen bestehen, entsprechend Versuchen unterwirft, dieselben kein Paraffin zu bilden vermögen. Zu diesem Zwecke wurde das Rohöl aus Lipinki zuerst wiederholt mit 66° Schwefelsäure mit bedeutenden Zusätzen rauchender gereinigt und darauf mit Blutlaugensalzrückständen entfärbt, wie früher das Protoparaffin ausgeschieden und das nach dem Abtreiben der Alkohole rückständige Oel destillirt. Im Destillate waren jedoch keine Spuren von Paraffin zu entdecken, und ebenso verhielt sich ein aus anderer Quelle stammendes vollkommen gereinigtes Erdöl. Erwähnenswerth ist es, dass Engler bei der Destillation des flüssigen Vaselins ausdrücklich hervorhebt, dass die Destillate flüssig blieben. Es ist somit die Beziehung zwischen den fremden verunreinigenden Bestandtheilen des Rohöles, welche man gewöhnlich als asphaltartige harzige Stoffe bezeichnet und der Paraffinbildung nahegeführt. Die nächste Aufgabe umfasste demnach eine Isolirung dieser unbekannten Stoffe, um sie in diesem Zustande der Prüfung zu unterwerfen. Eine grössere Menge dunklen Rohöles wurde wie zur Paraffinbestimmung mit den Alkoholen versetzt, der Niederschlag, welcher ausser diesen kurz „Asphalten“ genannten Stoffen Paraffin enthielt, zehnmal mit grösseren Mengen Alkoholmischung, dem etwas Benzin zugesetzt wurde, ausgekocht, so dass schliesslich aus demselben das ganze Paraffin ausgezogen wurde, ohne dass bedeutende Antheile gefärbter Stoffe in Lösung übergingen. Das so vorbereitete Asphalten hat bei der Destillation ansehnliche Mengen Paraffin geliefert. — Ein anderer Versuch wurde in der Weise vorbereitet, dass aus der zur Reinigung der Rückstände gebrauchten Schwefelsäure bez. aus dem gebildeten sauren Theer durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Neutralisation mit kohlensaurem Natron die Schwefelsäure theils entfernt, theils abgestumpft wurde. Diese schmierige Masse, welche die aus dem Rohöl entfernten färbenden, harzigen und asphaltigen Stoffe enthält, der Destillation unterworfen, erwies sich gleichfalls paraffinbildend. Dieselbe Beobachtung machte früher Perutz (Industrie d. Mineralöle S. 295) und wollte daraus Folgerungen über die Entstehungsursachen des Erdwachses aus dem Erdöl ableiten. Die Destillation des neutralisirten Paraffintheeres kann für eine etwaige Bildung des Paraffins nicht ausschlaggebend sein, weil man eine mechanische Beimischung desselben kaum wird verhüten können. Das im Destillate dieses Theeres aufgefundene Paraffin könnte demnach einfach überdestillirt sein. Ferner wird angegeben, dass die Schwefelsäure oxydirend wirkt und die Bildung

von Sauerstoffharzen veranlasst, wogegen behauptet werden muss, dass diese sauerstoffhaltigen Stoffe bereits fertig enthalten sind. Wohl wird ein Theil Schwefelsäure dabei zerlegt, aber es findet in diesem Falle eine tiefergehende Oxydationswirkung auf die organische Substanz unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Kohle (bez. auch Kohlensäure) statt; vorzüglich jedoch bilden sich auch mit sauerstoffhaltigen Körpern Sulfoprodukte, welche sich ausscheiden und aus dem Erdöle entfernt werden. Schliesslich kann man denn doch nicht ohne Weiteres annehmen, dass Erdwachs aus dem Erdöle zuerst durch einen Oxydationsprocess und darauf durch Reduction sich bilde. — Dagegen findet Zaloziecki, dass bei der Destillation der Rohöle in höheren Temperaturen aus den gefärbten asphaltartigen und harzigen Beimengungen Paraffin gebildet wird. Diese Stoffe sind sauerstoffhaltig, wahrscheinlich Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe, und obwohl ihr chemischer Charakter unentschieden ist, so wurde doch festgestellt, dass sie bei der Destillation theilweise zersetzt werden unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, unter denen auch feste (Paraffin) sich vorfinden. Es ist auch weiter nicht von Belang, speciell für diese Reaction eine specifische Unterscheidung des chemischen Charakters dieser sauerstoffhaltigen Stoffe zu machen, da denselben allen in hohen Temperaturen die Eigenschaften zukommen, unter Spaltung in Kohlenwasserstoffe zu zerfallen. Auf einer Zersetzung hochatomiger, sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffverbindungen beruht die Darstellung des Photogens und Paraffins aus den meisten fossilen Kohlen, aus Torf und Holz. In allen diesen Stoffen dürfte der grösste Theil (öfters die ganze Menge) des daraus gewonnenen Paraffins, wie man sich ausdrückt, präformirt enthalten sein, obwohl nicht ausgeschlossen ist, dass ein Theil derselben auch in bereits fertigem Zustande sich vorfindet, wo demnach örtlich die Reduction der Pflanzenfaser oder der thierischen Substanz bis zur Bildung der Kohlenwasserstoffe gediehen ist. Merz fand z. B. in dem ätherischen Auszug der Bogheadkohle Paraffin. Die Hauptmasse jedoch und in meisten Fällen die ganze Menge des ausgebeuteten Paraffins entsteht erst durch Zersetzung in der Hitze und zwar theilweise bei der Darstellung des Theers, theilweise erst bei der Destillation desselben, denn die paraffinbildenden Sauerstoffverbindungen haben die Eigenschaft auch theilweise unzersetzt zu destilliren, und es ist eine bekannte Thatsache, dass Dampftheere, gewonnen durch überhitzten Dampf, von den Retortentheeren sich stark unterscheiden; während erstere mit Alkalien sich beinahe vollständig verseifen lassen, ist bei letzteren dasselbe nur theilweise der Fall und Paraffin schon in ansehnlichen Mengen vertreten. Auch für die Entstehungsursachen natürlichen Paraffins ist eine ähnliche Voraussetzung gemacht worden. Hofstädter kommt beim Studium der Zersetzungsprodukte des Paraffins mit Salpetersäure zu dem Schlusse, dass dasselbe durch einen Reductionsprocess aus fetten Körpern entstanden ist. — Bei der Destillation der Erdölrückstände in den Temperaturen 300 bis 400° der übergehenden Dämpfe findet eine ansehnliche

Gasbildung statt, welche ausser Kohlenwasserstoffen, deutlichen Spuren von Schwefelwasserstoff und Ammoniak 0,6 Proc. Kohlendioxyd und 11,3 Proc. Kohlenoxyd enthielten; zugleich wird dieselbe begleitet von einer nicht unerheblichen Wasserbildung, indem sich sowohl im Kühlrohre Wassertropfen ansetzen, als auch in der Vorlage ansammeln und zweifelsohne ebenso wie die Kohlenstoffoxyde Zersetzungsprodukte sauerstoffhaltiger Stoffe sind. Es muss noch bemerkt werden, dass ähnlich wie bei der Theerverarbeitung durch eine einmalige Destillation diese Sauerstoffverbindungen nicht sämmtlich zersetzt werden, die Destillate mitunter stark sauerstoffhaltig sind und die Möglichkeit vorliegt, dass bei wiederholter Destillation abermals ein Theil derselben unter Bildung von Paraffin zerfällt.

Das Paraffin gehört in Folge seiner hohen Siedetemperatur und der geringen Dampfspannung zu den Stoffen, welche in gewöhnlicher Weise ohne Zersetzung sich nicht destilliren lassen, welche aber grösstentheils vermieden werden kann, entweder durch Erniedrigung der Siedetemperatur bei Zuhilfenahme des Vacuums oder durch Erhöhung der Flüchtigkeit bei Anwendung stark gespannter oder überhitzter Wasserdämpfe. Nicht alle Arten Paraffin verhalten sich dabei gleich, wesentliche Unterschiede zeigen Proto- und Pyroparaffin und wurde bereits hervorgehoben, dass beim Protoparaffin die Zersetzung durch Einfluss der Hitze grösser ist, als beim Pyroparaffin, denn während sie beim ersteren 30 bis 50 Proc. beträgt, macht sie beim zweiten 20 bis 30 Proc. aus unter sonst gleichen Bedingungen. Es wurde angenommen, dass unter Voraussetzung eines gleichen Charakters der Kohlenwasserstoffe in beiden Fällen die widerstandsfähigere Abart des Paraffins aus widerstandsfähigeren Isomeren zusammengesetzt ist, während in den labileren Abarten theilweise auch labilere Gruppirungen vertreten sein können. Eine zweite Annahme ist, dass die ersteren krystallinisch sind, die letzteren aber amorphcolloidal, und weil im Erdölparaffin (Protoparaffin, sowie auch im Ozokerit) auch krystallinisches Gefüge festgestellt wurde, so dürfte demnach nach dieser Voraussetzung dasselbe aus Normal- und Isoparaffinen bestehen, während gewöhnliches Paraffin (Pyroparaffin), erhalten durch Destillation von Ozokerit, Erdöl, Braunkohlen, Torf, Boghead-, Cannelkohlen, Holz, Schiefer u. dgl. normal gebaut wäre. — Doch ist die Widerstandsfähigkeit des Paraffins überhaupt nicht unbeschränkt. Bei jeder Destillation wird ein Theil in flüssige Produkte verwandelt und der Schmelzpunkt erniedrigt und durch vereinte Wirkung von Hitze und Druck wurde dasselbe vollständig in flüssige Kohlenwasserstoffe ohne bedeutende Vergasung übergeführt; ein höheres Paraffin verwandelt sich in ein niedrigeres unter Abspaltung von Oleffin. Gegenüber dieses Spaltungsbestrebens, welches auch bei der gewöhnlichen Destillation wirksam ist, werden sich naturgemäss verschiedene Isomere verschieden verhalten, indem bestimmte Bindungen leichter gelöst werden können als andere beständigere. Im Allgemeinen ist die leichtere Zersetzbarkeit den secundären und tertiären Bindungen eigen und wird dieselbe demnach auch

vorzüglich auf solche Isomere sich erstrecken, deren Bau solche Bindungen in sich fasst. Gleichzeitig entspricht im Allgemeinen diesen Bindungen eine geringere Siedetemperatur, somit eine grössere Flüchtigkeit, bei höheren Gliedern ein niederer Schmelzpunkt als den normalen; es können flüssige Isomere eines Kohlenwasserstoffes existiren, welche bei Normalstructur fest sind, oder aber es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen und sogar sehr wahrscheinlich, dass ein festes Isoparaffin trotz Abspaltung einfacher Gruppen in ein zwar weniger atomiges aber dabei normalgebautes Paraffin übergeht, welches trotzdem nicht flüssig zu sein braucht und sogar einen von dem anderen wenig unterschiedenen Schmelzpunkt besitzen kann. — Wird für die Zersetzung eines Normalparaffins angenommen die Gleichung



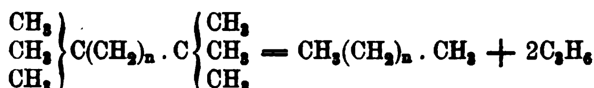
$$CH_3(CH_2)_n . CH_3 = CH_3(CH_2)_{n-2} . CH_3 + CH_2 : CH_2$$

so kann man für eine secundäre Bindung (mit Methylgruppen)



$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CH(CH_2)_n . CH \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. = CH_3(CH_2)_n . CH_3 + 2CH_2 : CH_2$$

und für eine tertiäre



$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C(CH_2)_n . C \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. = CH_3(CH_2)_n . CH_3 + 2C_3H_6$$

gelten lassen.

Man sieht aus der vorletzten Gleichung, dass das gebildete Normalparaffin um 4 At. in der letzten, um 6 At. Kohlenstoff von der Ausgangs-Isoverbindung ärmer gemacht wird, aber in beiden Fällen können, sobald die Ausgangssubstanz überhaupt die zur festen Bildung nöthige Anzahl Kohlenstoffe besitzt, die gebildeten Normalkohlenwasserstoffe in Folge ihrer geänderten Structur gleichfalls feste Stoffe sein. Ja es ist vielleicht möglich, dass selbst flüssige Isoparaffine von hohem Kohlenstoffgehalt bei einer analogen Zersetzung in Normalparaffine mit geringerem Kohlenstoffgehalte, aber fester Form übergehen. — Auf diesem Uebergange der Iso- in die Normalstructur beim Destilliren des Erdöles ist die krystallinische Structur der Destillate im Vergleich zur Stammsubstanz, welche ihr salbenartiges Aussehen in gereinigtem Zustande dem Vorhandensein grösserer Menge Isoparaffine verdankt, zu erklären. — Eine Destillation roher Erdölrückstände wird einige theils rein mechanische, theils chemische Vorgänge umfassen und zwar destilliren erstens feste und flüssige Normalparaffine theils unzersetzt, theils unter Zersetzung, zweitens werden höhere flüssige und feste Isoparaffine in niedere Normalparaffine, die theils fest, theils flüssig sein können und in Oleffine gespalten; dabei bleibt nicht ausgeschlossen, dass eine Destillation derselben ohne Zersetzung möglich ist, und drittens werden die Sauerstoffverbindungen (vielleicht auch Schwefelverbindungen) unter Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydspaltung und Kohlenwasserstoffbildung (Paraffin) zersetzt. Aehnlichen Umwandlungen wird auch Erdwachs bei der Destillation unterliegen. — Diese mannigfaltigen Vorgänge

verursachen, dass man über die Ausbeute des Paraffins bei der Destillation der Erdölrückstände, selbst wenn man dessen Gehalt vorher ermittelt, nicht ohne weiteres urtheilen kann. Doch scheint im Allgemeinen die Zersetzung in ihrer Gesammtwirkung die Bildungen zu überwiegen, das heisst eine Destillation wird in der Regel von einer Minderausbeute gegenüber dem ursprünglich enthaltenen Produkt begleitet. Vorzüglich gilt das jedoch rücksichtlich der reinen Rohöle, und nur bei paraffinarmen aber stark harzigen und asphaltreichen könnte das Umgekehrte stattfinden. — Zaloziecki hat den Paraffingehalt dreierlei Gattungen Erdöl vor und nach der Destillation bestimmt; zwei von den untersuchten Oelen waren dunkel gefärbt, eines rein und hellgelb:

1. Erdöl von Klentschany; hellgelb.

Protoparaffin	= 4,6 Proc. mit 51° Schmelzpunkt
Pyroparaffin	= 2,18 „ „ 51,5° „
Kohliger Rückstand	= 0,7 „
Gase aus der Differenz	= 1,6 „

2. Erdöl von Lipinki; dunkelbraun.

Protoparaffin	= 5,8 Proc., wovon jedoch 30 bis 40 Proc. Asphalt mitgefällt wurde, in reinem Zustande 48° Schmelzpunkt
Pyroparaffin	= 2,65 Proc. mit 47° Schmelzpunkt
Rückstand	= 5,6 „
Gase aus der Differenz	= 3,1 „

3. Erdöl aus Kryg; schwarzbraun.

Protoparaffin	= 6,5 Proc., wovon etwa die Hälfte asphaltige Bestandtheile, im gereinigten Zustande 50° Schmelzpunkt
Pyroparaffin	= 2,35 Proc. mit 48° Schmelzpunkt
Rückstand	= 6,2 „
Gase aus der Differenz	= 3,4 „

Man bemerkt aus dieser Zusammenstellung, dass die Menge Paraffin, direkt im Rohöle ermittelt, bedeutend grösser ist, als in den entsprechenden Destillaten. Maassgebend muss vor Allem das erste Beispiel sein, denn das aus diesem Rohöl ausgeschiedene Produkt war reines gelbgefärbtes Paraffin, während in beiden letzten Fällen mit dem Paraffin ein grosser Theil dunkler asphaltartiger Produkte mitgefällt wurde, so dass hier die Unterschiede in den Procenten vor und nach der Destillation bedeutend gemildert werden und, wenn man die Zersetzungsverluste des fertigen Paraffins bei der Destillation in Rechnung zieht, man zu dem Schlusse gelangen muss, dass auch eine Neubildung desselben vor sich gehen musste. Auffallend ist weiter die Procentzahl für den Rückstand und Gasverlust beim reinen Oele gegenüber den dunklen Sorten, welche dafür spricht, dass reine Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen keiner so gründlichen Zersetzung unterliegen als die oxydirten Bestandtheile. — Die mannigfaltigen Vorgänge bedingen, dass rücksichtlich der Veränderung des Schmelzpunktes fester Bestandtheile vor und nach der Destillation keine feste Regel aufgestellt werden kann, obwohl im Allgemeinen das Bestreben einer Erniedrigung desselben zu verzeichnen ist. Ebenso

unentschieden bleibt diese Erscheinung beim Destilliren nicht der Rohöle, sondern des daraus dargestellten und gereinigten Protoparaffins, gleichzeitig jedoch wird dieselbe von einer Erhöhung des specifischen Gewichtes begleitet und zwar wurde bestimmt

I.	II.
Protoparaffin = 0,891	Protoparaffin = 0,887
Pyroparaffin = 0,913	Pyroparaffin = 0,892

Das richtigste Gewinnungsverfahren, welches die grösste Ausbeute versprechen würde, bestände demnach in einer unmittelbaren Ausscheidung des Paraffins aus den vom Kerosin befreiten Erdölen. Der Weg dazu wäre vorgezeichnet durch die Methode der Paraffinbestimmung im Kleinen. Aber damit beginnen auch die Schwierigkeiten. Diese Behandlung erfordert einen grossen Aufwand kostspieliger und vielleicht in solchen Mengen gar nicht zu beschaffender Stoffe (Aethyl- und Amylalkohol), dem freilich entgegengehalten werden muss, dass dieselben zurückgewonnen werden. Weiter ist das auf die Art erzeugte Paraffin in den meisten Fällen stark verunreinigt (stärker wie Ozokerit) und seine Reinigung würde die Verwendung grosser Mengen Schwefelsäure und Entfärbungsmittel nach sich ziehen, obwohl auch dieser Zweck vielleicht sich erreichen liesse durch Behandlung mit dem Alkoholgemisch in der Wärme, wobei das Paraffin löslich, der grösste Theil der Verunreinigungen aber unlöslich ist. Im Ganzen und Grossen stellt sich jedoch eine ähnliche Arbeitsweise ungünstig dar, doch bleibt es immerhin versuchswürdig, ob nicht etwa die Verarbeitung paraffinreicher und mittelreiner Erdöle eine gute Calculation ermöglicht. — Ein zweites und ausnahmslos im Gebrauch befindliches Verfahren beruht auf der Destillation der Erdölrückstände und Gewinnung des Paraffins aus den Destillaten. Die Destillation wird über dem freien Feuer ausgeführt. Nach Duvin (Chem. Centr. 1884, 384) erhält man durch Destillation der Erdölrückstände im Vacuum mit Hilfe von überhitztem Wasserdampfe 96 bis 98 Proc. Paraffinöl, während man bei einfacher Destillation nur 50 Proc. erhält. Diese bei gewöhnlicher Temperatur erstarrenden Oele enthalten etwa 50 Proc. Paraffin (?), wovon 20. Proc. gewonnen werden können. Zur Paraffingewinnung kann man das Oel auch mit Amylalkohol mischen, auf — 5° abkühlen und in Filterpressen behandeln. — Es ist klar, dass die Art und Weise der Destillation auf die Ausbeute von grossem Einflusse ist, denn durch dieselbe wird erstens der Grad der stattfindenden Zersetzungen des Paraffins bedingt und zweitens werden Neubildungen bewirkt. Weil aber die Zersetzung die Neubildung in der Mehrzahl der Fälle überwiegt, so hat man bei der Wahl der Destillationsart darauf in erster Linie Rücksicht zu nehmen. Ganz entschieden wird die Sache bei paraffinreichen, nicht stark gefärbten Oelen, deren Gehalt an festen Bestandtheilen man trachten muss im möglichst unveränderten Zustande in das Destillat zu bekommen und anderenfalls auf eine Mehrausbeute durch Neubildung nicht viel zu rechnen hat. Ausnahmsweise, wenn

asphaltreiche, paraffinarme Oele vorliegen oder sogenannte Bergtheere, könnte die Umkehrung dieser Bedingungen am Platze sein und dann eine zersetzende Destillation nützlich werden. Man ist auf dem Gebiete der Paraffingewinnung aus dem Erdwachs bereits auf diesen Standpunkt gelangt und die Praxis hat bewiesen, wie Recht man daran gethan hat, denn durch Einführung der Destillation mit überhitztem Wasserdampf hat man eine bis dahin nicht gekannte Ausbeute an Paraffin zu erzielen gelernt. — Eine grössere Zersetzungen vorbeugende Destillation im Vacuum oder mit überhitztem Dampfe hätte auch den grossen Vortheil, dass die Destillate durch eine grössere Schmierfähigkeit gegenüber den zersetzten Oelen ausgezeichnet wären, mithin könnte die Fabrikation guter Schmieröle mit der Paraffindarstellung verbunden werden. Die in gewöhnlicher Weise destillirten Rückstände haben bekanntlich eine verhältnissmässig geringe Viscosität und sind nur ein minderwerthiges Schmiermittel, während dieselben im nichtdestillirten aber gereinigten Zustande (Vaselin) diese Eigenschaften in hohem Grade besitzen. Sind feste Isoparaffine die Ursache der salbenförmigen (schmierbefähigten) Consistenz der Vaseline, so müssen sie im flüssigen Zustande auch einen gewissen Theil dieser Eigenschaften haben, somit durch eine grössere Viscosität gegenüber den Normalparaffinen ausgezeichnet sein. Bei der Dampfdestillation oder im Vacuum können sie leichter, theilweise ohne Zersetzung destilliren, wie am direkten Feuer und werden daher im ersteren Falle in grösserer Menge im Destillate anwesend sein. — Der Grad der Viscosität wäre demnach von einem grösseren oder geringeren Gehalt der Oele an Isoparaffinen abhängig. Auch ist die Reinigung solcher Oele wegen eines geringeren Antheiles der Zersetzungsprodukte einfacher gemacht; doch das gehört nicht mehr hieher. — Diese Ausführungen und Darlegungen betreffen in erster Linie das galizische Erdöl, können jedoch aus der grossen Aehnlichkeit desselben mit dem amerikanischen auch für letzteres giltig sein. Wie sich das von Baku verhalten wird, ist zu versuchen. Dass es feste Kohlenwasserstoffe, wenn auch in sehr geringer Menge enthält, ist erwiesen, aber ob dieselben der Sumpfgasreihe angehören, wie beim galizischen oder amerikanischen, oder feste Glieder der im Bakuer Oel ermittelten hydrogenisirten aromatischen Reihe (Naphtene), ist unbekannt. F. Beilstein und E. Wiegand (J. 1883. 1248) haben im kaukasischen Ozokerit einen festen Kohlenwasserstoff Leken isolirt, dem etwas geänderte Eigenschaften zukommen.

Bestimmung von Paraffin. Nach B. Pawlewski und J. Filemonowicz wird 1 Grm. Ozokeritparaffin von 64° Schmelzp. gelöst in

Kohlenstoffbisulfid	7,6
Benzin bis 75°, 0,7233 spec. Gew.	8,5
Terpentinöl 0,857 spec. Gew.	16,1
Cumol, käufl. bis 160°, 0,867 spec. Gew.	23,4
Cumol, fract. 150 bis 160°, 0,847 spec. Gew.	25,0
Xylol, käufl. 135 bis 143°, 0,866 spec. Gew.	25,1
Xylol. fract. 136 bis 138°, 0,864 spec. Gew.	22,7

Toluol, käufl. 108 bis 110°, 0,866 spec. Gew. . . .	26,1
Toluol, fract. 108,5 bis 109,5°, 0,866 spec. Gew. . .	25,5
Chloroform	41,3
Benzol	50,3
Aethyläther	50,8
Aethylacetat	419,0
Aethylalkohol von 99,5° Tr.	453,6
Amylalkohol, käufl., Siedepunkt 127 bis 129° . . .	495,3
Propylalkohol	709,4
Methylalkohol, Siedepunkt 65,5 bis 66,5°	1447,5
Eisessig	1668,6
Aethylalkohol von 94,5° Tr.	2149,5

Hiervon eignet sich der Eisessig zur Trennung des festen (sogen. Gesammtparaffins) von flüssigen Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Produkten der Erdöl- und Ozokeritindustrie, wie z. B. Erdöl, Leucht-, Blau-, Grün- und Schmieröle, Vaseline u. s. w. Es hat sich nämlich ergeben, dass zum vollständigen Lösen von 1 Volum der unten angegebenen flüssigen Produkte folgende Volumen von Eisessig erforderlich sind:

1	Vol.	Handelserdölsorten	erfordern	8	bis	16	Vol.	Eisessig
1	„	Erdöle	„	15	„	30	„	„
1	„	Blauöle	„	25	„	50	„	„
1	„	Grünöle	„	30	„	60	„	„
1	„	Erdölrückstände	„	20	„	50	„	„

Dagegen ist Vaselin, Ceresin, Ozokerit und Paraffin im Eisessig fast unlöslich. Schüttelt man ein flüssiges Produkt, in welchem feste Kohlenwasserstoffe (Weichparaffin oder Gesammtparaffin) vorhanden sind, gut mit genügender Menge von Eisessig, so gehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe in Lösung und das vorhandene Paraffin wird ausgeschieden und kann auf übliche Weise bestimmt werden. — Will man in einer Flüssigkeit, wie Erdöl, Schmieröle, Rückstände u. s. w. das Gesammtparaffin bestimmen, so nimmt man 5 bis 20 Kubikcentim. derselben und schüttelt gut mit 100 bis 200 Kubikcentim. Eisessig und sammelt das ausgeschiedene Paraffin auf dem gewogenen Filter, wäscht 2 bis 3 mal mit Eisessig, dann 2 bis 3 mal mit Alkohol von 75° Tr., trocknet und wägt; oder man löst das auf dem ungewogenen Filter gewaschene Paraffin in Benzin oder Aether, dampft den Aether ab und wägt das Paraffin. Klebt sich das ausgeschiedene, harzhaltige Paraffin, wie dies bei manchen Erdölen der Fall ist, an den Wänden des Mischcylinders an, so nimmt man nach dem Auswaschen mit Eisessig zum Loslösen des Paraffins Aether oder Benzin. (Vgl. S. 44; Berichte d. deutschen chem. Ges. 1888 S. 2973.)

Als Entfärbungsmittel für Paraffin empfiehlt Vehrigs[1]) getrockneten Thon. Feinstgebeuteltes Thonmehl hat, auf 300 bis 400° erhitzt, eine drei- bis sechsfache Wirkung als das sonst verwendete Entfärbungspulver. Das mit Thonmehl behandelte Paraffin filtrirt rascher und aus dem Absatz lässt sich das mitgerissene Paraffin leichter gewinnen,

1) Dingl. 270 S. 182.

als bei Verwendung von Entfärbungspulver. Die Verwendung von Thonmehl ist seit einem halben Jahre bereits in zwei Fabriken eingeführt. In der Fabrik Aue wird weisser Thon aus den Granaer Thongruben gut getrocknet, möglichst fein gestampft und durch Messingdrahtgaze Nr. 70 gesiebt. — Bei dem jetzigen Betriebe kosten in Aue 100 Kilogrm. feines Thonmehl etwa 2 M. 70 Pfg. gegen 12 bis 14 M. für 100 Kilogrm. des geringer wirkenden Entfärbungspulvers. — Die Verwendung des Thonmehles geschieht im Betriebe in der Weise, dass dasselbe ungefähr eine halbe Stunde vor dem Gebrauche in einem emaillirten gusseisernen Kessel stark erhitzt wird, so dass es am Ende dieser halben Stunde eine Temperatur von etwa 400° hat. Das ursprünglich schwere, wasserhaltige Thonmehl lässt sich während dieser Behandlung eine Zeitlang ganz leicht und dünnflüssig im Kessel umrühren; dann wird es, wenn beim Umrühren keine Wasserdämpfe mehr ausgestossen werden, wenigstens noch 300° heiss mit dem zu entfärbenden Paraffine vermischt. — Für Ceresin wird sich der in oben beschriebener Weise vorbereitete Thon ebenfalls als das beste Entfärbungsmittel erweisen, während die Wirkung auf Stearin keine so kräftige zu sein scheint (vgl. J. 1887. 66).

Erdwachs von Sloboda Rungorska in Galizien hat nach G. Dollfus und St. Meunier[1]) 0,60 spec. Gew. und schmilzt, in Wasser erhitzt, bei 80°. Heisses Wasser zieht nur Spuren von Chloralkalien aus, obwohl eine Probe des Wachses einen deutlich sichtbaren Krystall von Steinsalz enthielt. Aether löst es leicht, Schwefelkohlenstoff in ziemlicher Menge mit gelber Farbe. Die Proben verflüchtigen sich ohne Rückstand und verbrennen mit leuchtender Flamme. Die Elementaranalyse ergab: H = 15 und C = 85.

Das Erdwachs in Ostgalizien liefert nach Rateau[2]) und Köhler[3]) bei der Destillation

Benzin	2 bis	8 Proc.
Naphta	15	20
Paraffin	36	50
Schwere Oele	15	20
Festen Rückstand	10	20

Die Karpathen enthalten Spuren von Erdwachs an vielen Stellen, in bauwürdiger Menge jedoch nur in Boryslaw (20 000 Tonnen jährlich), in Dwiniacz und Starunia, südlich von Stanislaw, bei Slanik in der Moldau und neuerdings in Pomiarki, 12 Kilom. südlich von Drohobycz und etwa ebensoviel westlich von Boryslaw. Im Kaukasus nennt man als Fundort Kuban und ausserdem die Inseln Swjatoi und Tscheleken im kaspischen Meere. In Amerika finden sich wichtige Vorkommen im südlichen Utah und in Arizona. Alle diese Punkte haben jetzt, wo Erdwachs ein immer

1) Compt. rend. 105 S. 823.
2) Annal. des mines 1887 S. 147.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 846.

gesuchterer Stoff wird, ihre kleinen Gewinnungen; aber der einzige grössere Abbau findet in Boryslaw und Pomiarki statt. — Das Erdwachslager in Boryslaw wird auf 2 Millionen Tonnen geschätzt; 1 Tonne Erdwachs kostet etwa 450 M. — Die heutige Gewinnungsart in Boryslaw ist überaus mangelhaft, besser ist die in Pomiarki. An den Gewinnungsorten selbst bringt man das Erdwachs enthaltende Gebirge mit etwas Wasser in eiserne Kessel und erwärmt es. Das geschmolzene Erdwachs sammelt sich an der Oberfläche und wird in Formen gegossen, während die zurückbleibenden Berge auf die Halde geschafft werden. — Man hat auch den Versuch gemacht, das Gebirge der nassen Aufbereitung zu unterwerfen, was sich billiger stellte, als das Auskochen, aber bei der Unmöglichkeit, die zähen, Erdwachs haltigen Theile durch Zerkleinerung weiter aufzuschliessen, mit grossen Verlusten verbunden war. Das richtigste würde eine Vereinigung beider Verfahren sein. Man sollte mit Hilfe der nassen Aufbereitung einerseits die reinen Berge, andererseits die reinen Erdwachsbrocken ausscheiden und nur die verwachsenen Mittelprodukte auskochen. Allerdings ist dabei hervorzuheben, dass es besonders im Tagebau möglich ist, die Masse des auszukochenden Materiales durch sorgfältiges Ausklauben und Abscheiden selbst kleiner Erdwachsbrocken ganz wesentlich zu verringern, so dass dadurch die Anreicherung durch Setzarbeit u. dergl. weniger nothwendig erscheint. — Das in Formen gegossene Rohwachs geht zum grössten Theile nach Oesterreich, ausserdem nach Russland, Deutschland und England. Die Fabriken, welche Erdwachs verarbeiten, sind hauptsächlich in Drohobycz, Lemberg, Stockerau bei Wien, in Wien selbst, in Elbeteinitz, Battersea bei London, in Halle, Frankfurt a/M. und Hamburg. Das Einschmelzen des Erdwachses geschieht allgemein mit überhitztem Wasserdampf, das Bleichen mit Schwefelsäure und Knochenkohle. Mitunter löst man auch das Erdwachs in Benzin auf. — In der Fabrik von Minz & Co. in Lemberg mischt man das Erdwachs, um Ceresin darzustellen, zuvor mit 5 bis 6 Proc. Schwefelsäure, dann mit einem gleichen Gewichte von Benzin. Die Lösung wird mit 25 Proc. Knochenkohle behandelt, und zwar in Cylindern, welche durch Röhren mit Dampf erwärmt sind. Die entfärbte Lösung wird abgezogen und in kupferne Retorten gebracht, um das Benzin wieder zu gewinnen, welches nach Zusatz von Wasser sofort von neuem verwendet wird. Als Rückstand behält man in den Retorten das Ceresin. Paraffin wird aus solchem Erdwachs dargestellt, welches sich nicht zur Gewinnung von Ceresin eignet, jedoch, abgesehen von Einzelheiten, in derselben Weise wie dieses. Als Rückstand bleiben dabei Oele, welche zur Darstellung von Vaseline benutzt werden. Diese Behandlung des Erdwachses ist eine zweckmässige. Die Verluste sowohl als auch der Verbrauch an Schwefelsäure und Benzin sind sehr gering. Der einzige Uebelstand ist der bedeutende Verbrauch an Knochenkohle.

Die Theerschweelereien der Provinz Sachsen zeigten i. J. 1887 folgenden Betrieb: Die 17 Gesellschaften hatten zusammen 137

liegende und 1283 stehende Retorten im Betrieb: An Kohlen wurden verbraucht: zum Feuern 7 822 371 Hektol., zur Verschweelung 11 822 766 Hektol. Producirt wurden insgesammt 56 928 693 Kilogrm., während bei vollem Betriebe producirt werden konnten 61 184 646 Kilogrm. Der Theer ist meist verarbeitet. Das ungefähre Anlagekapital der 17 Gesellschaften beträgt 8 991 000 M. — Die Mineralöl- und Paraffinfabriken der Provinz Sachsen verarbeiteten i. J. 1887 insgesammt 57 394 225 Kilogrm. Theer und verbrauchten davon 2 748 542 Hektol. Kohle. Producirt wurden selbst 49 279 866 Kilogrm. Theer, das Fehlende wurde angekauft. Das ungefähre Anlagekapital sämmtlicher Gesellschaften beträgt 6 109 000 M. — Der Betrieb vieler Fabriken hat wegen der immer mehr sinkenden Preise eingeschränkt werden müssen. Die nachstehend aufgeführten Zahlen stellen die in den letzten vier Jahren für die wichtigeren Produkte für 100 Kilogrm. derselben erzielten Durchschnittspreise in Mark dar:

	1883/84	1884/85	1885/86	1886/87
Solaröl	18,27	16,76	14,73	11,60
Dunkles Paraffinöl	11,96	11,44	10,94	10,20
Hartes Paraffin .	106,97	107,21	107,21	71,03
Weiches „ .	88,02	84,38	52,33	43,17
Paraffinschuppen .	69,81	69,22	42,77	29,58

Trennung der höheren Normalparaffine aus Braunkohlenparaffin. Nach F. Krafft[1]) sind die Paraffine entsprechend ihrer grossen chemischen Indifferenz und dem Zurücktreten molekularer Verwandtschaften durch fractionirte Destillation selbst noch hoch oben in der Reihe, wo Schmelz- und Siedepunkte nahe bei einander liegen, mit besonderer Leichtigkeit zu trennen. Zur Untersuchung diente ein grossblättrig krystallinisches, in der Kälte vollkommen festes, von 30 bis 35° schmelzendes Paraffin, sogen. Schuppenparaffin, welches in der Nähe von Halle aus Braunkohlen gewonnen worden war. Die Elementarzusammensetzung dieses gegen Schwefelsäure und Brom indifferenten Materials war 84,98 Proc. Kohlenstoff und 15,09 Proc. Wasserstoff, also genau diejenige, welche höheren Gliedern der Paraffinreihe zukommt. Auch die Dichte der geschmolzenen Probe fand sich in genügender Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche für die gerade verflüssigten höheren Methanhomologen beobachtet wurden: es war $D_{35} = 0,7798$. Ein weiterer Versuch zeigte, dass das vorliegende Schuppenparaffin unter einem Druck von 15 Millim., bei welchem noch nicht die geringste Veränderung derartigen Materials eintritt, durchaus keinen festen Siedepunkt besass, vielmehr von 185 bis 235° überdestillirte. Es wurden nunmehr 350 Grm. dieser Probe einer fortgesetzten Fractionirung unter einem Druck von 15 Millim. unterworfen. Es kam wesentlich darauf an, zu einer möglichst vollständigen Trennung mit thunlichst geringem Stoffverlust zu gelangen. Ferner schien es unerlässlich, durch häufiger

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2256.

wiederholtes Rectificiren der bald anscheinend fest siedenden Hauptfractionen, soweit es auf diesem Wege überhaupt erreichbar ist, die Gewissheit zu erhalten, dass in denselben chemische Verbindungen vorlagen. — Schon bei den ersten Fractionirungen machte sich ein beträchtliches Sinken der Siedetemperatur für die zuerst übergehenden Antheile des anfänglich der Hauptmenge nach von 195 bis 215° kochenden Paraffin bemerklich und ebenso ein mehr und mehr zunehmendes Steigen des Thermometers für die höheren Fractionen. Dieses Auseinanderrollen des Paraffins in seine Bestandtheile, wie man wohl sagen kann, war bereits nach sechsmaligem vorsichtigen Fractioniren soweit vollendet, dass sich ein ziemlich sicheres Urtheil über die anwesenden Kohlenwasserstoffe bilden liess. Es fielen nun die Siedepunkte der 7 Hauptfractionen genau mit denen zusammen, welche früher für die künstlich dargestellten Normalparaffine von $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$ gefunden wurden. Allerdings schmolzen diese fast ganz zwischen je 2° übergehenden Hauptfractionen jetzt durchweg noch 2 bis 3° tiefer, als die reinen synthetischen Kohlenwasserstoffe von entsprechenden Siedepunkten. Ferner war das Gewicht der Zwischenfractionen immer noch sehr beträchtlich neben demjenigen der Hauptmengen. Die ganze Reihe wurde deshalb noch weiterer wiederholter Fractionirung von unten bis oben hinauf unterworfen, hierbei jedoch die aus den bisherigen Zwischenfractionen neu gewonnenen, allmählich ebenfalls fest siedenden Antheile nicht den bereits auf ganz bestimmte Siedepunkte eingestellten Hauptmengen hinzugefügt, sondern für sich belassen, bis sie schliesslich bei fortgesetzter Arbeit mit jenen nahezu gleiche Schmelz- und Siedepunkte erhielten. Nachdem so die in Arbeit genommenen 350 Grm. im Ganzen zwölfmaliger Fractionirung unterworfen und die einzelnen Fractionen aus passenden Mengen Aetherweingeist umkrystallisirt worden waren, um geringfügige ölige Beimengungen zu entfernen, stellten sich insgesammt 263,2 Grm. auf scharfe Siedepunkte ein, die wie auch die Schmelzpunkte der einzelnen Präparate mit denjenigen künstlicher Normalparaffine zusammenfielen, was aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Kohlenwasserstoff	Es wurden erhalten	Siedepunkt unter 15 Millim.	Schmelpunkte	Gesammtgewicht
				Grm.
Heptadecan $C_{17}H_{36}$	1 Fract.	169 bis 170°	22°	5
Octadecan $C_{18}H_{38}$	2 „	181 „ 182°	26,4 bis 27,5°	22,9
Nonadecan $C_{19}H_{40}$	3 „	192 „ 193°	30,5 „ 32,5°	79,4
Eicosan $C_{20}H_{42}$	3 „	204 „ 205°	34,6 „ 37°	85,1
Heneicosan $C_{21}H_{44}$	3 „	214 „ 215°	38 „ 40°	42,4
Docosan $C_{22}H_{46}$	2 „	224 „ 225°	42 „ 43,5°	20,1
Tricosan $C_{23}H_{48}$	1 „	234 „ 235°	45 „ 48°	8,3

Zum Vergleich hiermit zeigt folgende Tabelle die Eigenschaften der nämlichen höheren Normalparaffine nach den früheren Angaben (Ber. d. deutsch. Ges. 15 S. 1720):

Normalparaffin	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 Millim.	Spec. Gew. eben geschmolzen
Heptadecan $C_{17}H_{36}$ . . .	22,5°	170°	0,7767
Octadecan $C_{18}H_{38}$ . . .	28°	181,5°	0,7768
Nonadecan $C_{19}H_{40}$ . . .	32°	193°	0,7774
Eicosan $C_{20}H_{42}$	36,7°	205°	0,7779
Heneicosan $C_{21}H_{44}$ . . .	40,4°	215°	0,7783
Docosan $C_{22}H_{46}$	44,4°	224,5°	0,7782
Tricosan $C_{23}H_{48}$	47,7°	234°	0,7785

Um die Identität der Kohlenwasserstoffe aus Braunkohlenparaffin mit den künstlichen Normalparaffinen sicher zu stellen, wurden die sämmtlichen obigen Fractionen nochmaliger wiederholter Rectification sowie Umkrystallisation aus Aetherweingeist unterworfen. Durch die hiermit verbundenen unvermeidlichen Verluste sank das Gesammtgewicht der nunmehr nach gewöhnlichen Begriffen als vollkommen rein zu betrachtenden Kohlenwasserstoffe auf 216,9 Grm. Im Folgenden werden die so isolirten Kohlenwasserstoffe kurz aufgeführt:

Heptadecan, $C_{17}H_{36}$. Von diesem Kohlenwasserstoff wurden schliesslich 5 Grm. erhalten, die in genauer Uebereinstimmung mit dem künstlichen Paraffin unter 15 Millim. bei 169 bis 170° übergingen; das Destillat erstarrte grossblättrig krystallinisch und schmolz wieder bei 22,1 bis 22,3°; das specifische Gewicht bei 22,5° (dem Schmelzpunkt des synthetischen Heptadecans) war 0,7768. Diese Eigenschaften blieben nach wiederholter Krystallisation aus Aetherweingeist unverändert: Schmelzpunkt 22,2 bis 22,4°; spec. Gew. bei 22,5° = 0,7768.

Octadecan, $C_{18}H_{38}$. Hiervon lagen drei Fractionen mit übereinstimmendem Siedepunkte 181 bis 182° unter 15 Millim. vor: 1) 3,6 Grm. vom Schmelzpunkte 26,5 bis 27,5° und dem spec. Gew. 0,7769 als Flüssigkeit bei 28°. 2) 9 Grm. vom Schmelzpunkte 27,2 bis 27,6° und dem spec. Gew. 0,7767 bei 28°. 3) 3,9 Grm. welche bei 27,4 bis 27,6° schmolzen und bei 28° die Dichte 0,7766 hatten. Alle drei wurden vereinigt aus Aetherweingeist umkrystallisirt und schmolzen jetzt bei 27,7 bis 27,9°. Dieses Präparat hatte bei 28° die Dichte 0,7766. Beim Erstarren zeigen auch die Paraffine aus Braunkohle die schon früher für die synthetischen Kohlenwasserstoffe beschriebenen hexagonalen Tafeln mit eigenthümlichen diagonalen Furchungen.

Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. Die drei Fractionen dieses in reichlicher Menge im untersuchten Schuppenparaffin vorhandenen Kohlenwasserstoffs siedeten unter 15 Millim. ganz übereinstimmend bei 193° und hatten auch im Uebrigen genau die Eigenschaften des synthetischen normalen Nonadecans. Es wurden erhalten: 1) 6,6 Grm. vom Schmelzpunkt 31,4 bis 31,8°; D_{32} = 0,7774. 2) 29,8 Grm. vom Schmelzpunkt 31,6 bis 31,9°; D_{32} = 0,7775. 3) 25,7 Grm. vom Schmelzpunkt 31,6 bis 32,2°; D_{32} = 0,7775. Alle drei wurden zusammen aus Aetherweingeist umkrystallisirt und nochmals rectificirt. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 31,8 bis 32,1°; D_{32} = 0,7776. Mit diesen Paraffinen in Schwefel- und Anthracendampf versuchte Dampfdichtebestimmungen zeigten die Zersetzlichkeit der Stoffe bei so hohen Temperaturen und darum kein befriedigendes Resultat.

Eicosan, $C_{20}H_{42}$, war im verarbeiteten Schuppenparaffin in noch etwas grösserer Menge vorhanden als das Nonadecan, und bildete somit den Hauptbestandtheil desselben, ursprünglich wohl etwa $^1/_3$ von dessen Gewicht ausmachend. Es wurden erhalten 73,1 Grm. in drei Fractionen, die unter 15 Millim. ganz bei 205° destillirten. 1) 19,3 Grm. schmolzen bei 35,5 bis 36,5° (die Anfangstemperatur des Schmelzpunktes bezieht sich diesweilen auf das mit einer scharfen Loupe

wahrnehmbare Erweichen der in's Capillarröhrchen geschobenen Probe; die eigentliche Schmelzung fand hier z. B. zwischen 36,3 bis 36,5° statt); $D_{36,7}$ = 0,7777. 2) 49,4 Grm. schmolzen bei 35,7 bis 36,3° und hatten nämliche Dichte 0,7777 bei 36,7°. 3) 4,4 Grm. vom Schmelzpunkte 36,3 bis 36,6° zeigten $D_{36,7}$ = 0,7778. Wie zu erwarten war, veränderte sich der Schmelzpunkt der drei aus Aetherweingeist vereinigt umkrystallisirten Proben, wie auch das specifische Gewicht nicht mehr wesentlich: ersterer lag jetzt endgültig bei 36,6 bis 36,7° und letzteres war $D_{36,7}$ = 0,7777.

Heneicosan, $C_{21}H_{44}$, war im untersuchten Handelsparaffin in so reichlicher Menge vorhanden, dass sich wie für die beiden vorhergehenden Homologen sein Herausfractioniren behufs möglichster Isolirung zu weiterer Untersuchung oder Bearbeitung noch lohnen dürfte. Es wurden zusammen 38 Grm. reine Substanz erhalten: 1) 8,8 Grm. vom Schmelzpunkte 39,8 bis 40,4°; $D_{40,4}$ = 0,7784. 2) 23,4 Grm., die ursprüngliche „Hauptfraction" vom Schmelzpunkte 39,8 bis 40,2°; $D_{40,4}$ = 0,7782. 3) 5,8 Grm., die bei 39,5 bis 40,3° schmolzen; $D_{40,4}$ = 0,7784. Diese drei Fractionen, welche unter 15 Millim. ganz gleichmässig bei 215° siedeten, wurden nochmals zusammen aus Aetherweingeist umkrystallisirt und so wie die übrigen Homologen in silberglänzenden Krystallblättern erhalten. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 40,1 bis 40,4° und für die geschmolzene Substanz war das spec. Gew. bei 40,4° = 0,7784.

Docosan, $C_{22}H_{46}$. Es ergaben sich zwei Fractionen von den Eigenschaften dieser Verbindung, welche ebenfalls jede für sich durch wiederholte Rectificationen und Umkrystallisationen aus Aetheralkohol gereinigt wurden, so lange überhaupt noch eine Aenderung in den Eigenschaften bemerkbar war. 1) 6,2 Grm. siedeten unter 15 Millim. bei 224 bis 225°, schmolzen bei 43,6 bis 44,1° und hatten bei 44,4° das spec. Gew. 0,7781. 2) 10,5 Grm. destillirten unter 15 Millim. ebenfalls bei 224 bis 225°, schmolzen bei 43,6 bis 44,1° und zeigten $D_{44,4}$ = 0,7778. Nach dem weiteren Umkrystallisiren der zwei vereinigten Theile lag der Schmelzpunkt kaum verändert bei 43,8 bis 44,2°, das spec. Gew. war 0,7782 bei 44,4°.

Tricosan, $C_{23}H_{48}$, siedete unter 15 Millim. bei 234°. Es wurden 5,5 Grm. erhalten, welche bei 47,6 bis 47,8° schmolzen und verflüssigt bei 47,7° das spec. Gew. 0,7786 hatten, sich also durchaus nicht vom synthetischen Normaltricosan unterschieden.

Daraus folgt, dass die Trennung sämmtlicher in einem Handelsparaffin enthaltenen Methanhomologen eine Aufgabe ist, die zwar bei einiger Uebung keine nennenswerthen Schwierigkeiten bietet, aber immerhin einen namhaften Zeitaufwand erfordert. Mit ganz geringer Mühe lässt sich dagegen die annähernde Reindarstellung jedes einzelnen derjenigen zwei oder drei Kohlenwasserstoffe ausführen, welche die Hauptbestandtheile eines solchen Handelsproduktes bilden. Es handelt sich dabei nur um ein einfaches Herausfractioniren der gerade gewünschten Verbindung aus dem passend gewählten Rohparaffin unter thunlichster Berücksichtigung der vorliegenden genauen Angaben über die Eigenschaften des betreffenden Kohlenwasserstoffs. Diese Trennungen werden freilich erst dann ein grösseres praktisches Interesse gewinnen, wenn die gesättigten Kohlenwasserstoffe Werth als Ausgangsmaterialien zu weiteren Darstellungen haben werden, was augenblicklich noch nicht der Fall ist. — Einer Voruntersuchung, die nach Obigem hinreicht, um die Kohlenwasserstoffe einer Handelsparaffinsorte annähernd bestimmen zu können, wurden schliesslich noch zwei Paraffine von höherer Schmelztemperatur, als das obige Schuppenparaffin, unterworfen. Das erste dieser Paraffine verflüssigte sich unter allmählichem Erweichen von etwa 42° an bis zu

47,2°, wo die letzten Spuren geschmolzen waren. Das spec. Gew. der Flüssigkeit betrug dann bei 47,2° = 0,7805. Eine Probe von etwa 15 Grm. aus einem Fractionirkolben langsam abdestillirt, ging unter einem Druck von 15 Millim. zwischen 220 bis 270° über. Man hat für synthetisches Tricosan, $C_{23}H_{48}$, den Schmelzpunkt 47,7°, das spec. Gew. $D_{47,7}$ = 0,7785 und unter 15 Millim. den Siedepunkt 234°; das fragliche Handelsparaffin besteht darnach vorwiegend aus dieser Verbindung und den beiden nächsthöheren Homologen; ferner enthält dasselbe nach oben wie nach unten in der Reihe abnehmende kleinere Mengen der angrenzenden zwei oder drei Kohlenwasserstoffe. — Ein zweites Handelsparaffin schmolz gleichfalls unter ganz allmählichem Erweichen bis zu 57,5°; hatte eben geschmolzen die Dichte $D_{57,5}$ = 0,7804 und destillirte unter 15 Millim. von 245 bis 295° über. Darnach enthält dieses Produkt als Hauptbestandtheil einen Kohlenwasserstoff von den Eigenschaften des normalen Heptacosans, $C_{27}H_{56}$ (aus Myriston), das bei 59,5° schmilzt, sodann das spec. Gew. 0,7796 hat und unter 15 Millim. bei 270° siedet, neben dem Heptacosan sind in vielleicht kaum geringerer Menge die beiden benachbarten Homologen $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ in diesem Paraffin zu suchen, während sich an diese drei Kohlenwasserstoffe in abnehmenden Mengen die nach oben und unten in der Reihe angrenzenden benachbarten Glieder der Reihe anschliessen dürften.

Zur Herstellung von Palmitinsäure verseift F. Krafft[1]) 3 Th. japanisches Wachs mit einer Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 1 Th. Wasser, zersetzt die erhaltene Seife in warmer Salzsäure und rectificirt die Palmitinsäure im luftverdünnten Raume. Durch vorsichtiges Arbeiten kann dieselbe so ohne Anwendung von Krystallisationsmitteln und selbst ohne Pressen sofort völlig rein und bei 62° schmelzend erhalten werden. Bei Verarbeitung grösserer Mengen liegt mitunter der Schmelzpunkt in Folge der Bildung von wenig öligen Beimengungen 1 bis 2° zu tief; es genügt dann eine Krystallisation der rohen Palmitinsäure aus dem etwa dreifachen Gewichte 70 bis 75proc. Weingeistes und Auspressen des in der Kälte (bei etwa 10°) ausgeschiedenen Krystallbreies zur vollständigen Reinigung.

Erdöl.

Die Bildung des Erdöles aus thierischen Stoffen zu prüfen hat C. Engler[2]) thierische Fette unter starkem Ueberdruck destillirt. In dem Apparat (J. 1886. 1100) wurden 492 Kilogrm. braunblanker nordamerikanischer Fischthran von 0,930 spec. Gew. der Destillation unterworfen. Unter einem Anfangsdruck von etwa 10 Atm., der aber allmählich auf 4 Atm. sank, und einer Temperatur von anfänglich 320°, gegen Ende etwas über 400°, ging neben brennbaren Gasen ein Destillat über, welches sich in eine untere wässerige und eine obere ölige Schicht

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2265.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1816.

schied. Letztere wurde in Fractionen aufgefangen und davon diejenigen, welche bei der Vorprüfung noch erhebliche Mengen von ungesättigten Fetten bez. Fettsäuren aufwiesen (im Ganzen 217 Kilogrm. des Destillates), einer nochmaligen Druckdestillation unterworfen. Es wurden im Ganzen 299 Kilogrm. öliges Destillat erhalten, was einer Ausbeute von rund 60 Proc. entspricht. An wässrigem Destillat wurden etwa 20 Kilogrm. aufgefangen, doch liess sich nicht vermeiden, dass mit dem zeitweise sehr kräftigen Gasstrome erhebliche Mengen Wasserdampfs uud leichtsiedender Oele mit fortgerissen wurden. Immerhin war die Kühlung so gut, dass das Oel nach oberflächlicher Reinigung schon bei 34° zu sieden begann. — Das Rohöldestillat war von bräunlicher Farbe, in dünneren Schichten durchsichtig, von stark grüner Fluorescenz und roch nicht unangenehm; der stechende Geruch des Acroleïns fehlte. Spec. Gew. 0,8105. Beim Durchschütteln gab es ab:

an Wasser	0,4	Vol.-Proc.
„ Kalilauge	4,8	„	„
„ Engl. Schwefelsäure	20,8	„	„
„ Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure	9,6	„	„

Eine fractionirte Destillation von 100 Kubikcentim. = 81 Grm. des Rohöles ergab an Hauptfractionen:

	unter 150°	150 bis 300°	über 300°
Volum.-Proc.	29,5	57,5	13
Gew.-Proc.	25,9	58,0	16,1
Spec. Gew.	0,712	0,817	—

Zunächst wurde der unterhalb 150° siedende Theil einer näheren Untersuchung unterworfen. Behufs Reinigung behandelte man nacheinander und jeweils wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure, dann einer Mischung von 2 Th. gewöhnlicher und 1 Th. rauchender Schwefelsäure, zuletzt mit Natronlauge und mit Wasser. Es verschwanden durch Ausschütteln mit Schwefelsäure 37 Vol.-Proc., was, da die unter 150° siedenden Fettsäuren sich vorwiegend im wässerigen Destillate finden müssen, einen ungefähren Anhaltspunkt für das Mengenverhältniss der in dieser Oelfraction enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe abgibt. Folgende Verbindungen wurden bis jetzt isolirt: Normales Pentan mit dem Siedepunkt 36 bis 38°, normales Hexan, Siedepunkt 68 bis 70°, Heptan, Siedepunkt 97 bis 99°, Octan und Nonan. Es unterliegt ausserdem keinem Zweifel, dass auch Kohlenwasserstoffe der secundären Reihe vertreten sind, kurz, dass wir es hier ganz mit dem Material zu thun haben, welches von Schorlemer als das „unentwirrbare Gemisch“ der Kohlenwasserstoffe des Erdöles bezeichnet wird. Da der Fischthran ein Gemisch von Triglyceriden hauptsächlich der Oelsäure, ausserdem noch der Palmitinsäure, der Stearinsäure und kohlenstoffärmerer Fettsäuren ist, wurde vorerst Trioleïn und Tristearin einer Druckdestillation in kleinem Maasstabe unterworfen. Die Glyceride waren aus einer Oelsäure bez. Stearinsäure mit reinem Glycerin

nach dem Berthelot'schen Verfahren künstlich dargestellt und gereinigt. Trioleïn gibt neben Wasser ein leichtflüssiges, öliges Produkt, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Gase entwickelt, bei etwa 30° deutlich zu sieden beginnt und rund 50 Gew.-Proc. unter 300° siedender Theile enthält. Der Destillationsrückstand ergibt bei wiederholter Behandlung im zugeschmolzenen Rohr neuerdings leichtflüchtigere Oele, so dass man das Trioleïn durch wiederholte Behandlung nahezu vollständig in Produkte der trockenen Destillation umwandeln kann. Tristearin, in gleicher Weise behandelt, gibt etwa 60 Proc. unter 300° siedender Oele. Erhitzt man die freien Fettsäuren auf 350°, so erhält man bei der Oelsäure sehr bald neben Wasser ganz ähnliche leichte Kohlenwasserstofföle wie bei Oleïn und Thran, und fast die gleichen Resultate ergibt die Erhitzung der Stearinsäure. — Wie verschieden das Verhalten des zu den obigen Versuchen benutzten Thrans beim Erhitzen auf niedrigere Temperatur ist, zeigte eine Destillation desselben im luftverdünnten Raum. Der Thran destillirt zu $^4/_5$ seines Gewichtes über, unter Entwicklung brennbarer Gase und das Destillat erstarrt zu einer hellgelben butterartigen Masse, welche nur etwa 10 Proc. Kohlenwasserstoffe enthält, im Uebrigen noch vollständig verseifbar ist; Wasser tritt in nur äusserst geringen Mengen auf.

Durch das beobachtete Verhalten thierischen Fettes beim Erhitzen unter Druck auf nicht allzuhohe Temperatur und insbesondere durch das überraschende Resultat, dabei 60 Proc. vom Gewicht des Fettes an Rohöl zu erhalten, welches zu mehr als $^9/_{10}$ aus Kohlenwasserstoffen besteht, scheint eine neue Stütze für die Richtigkeit der Theorie über die Bildung des Erdöles aus thierischen Resten gefunden zu sein. Wie Fischthran durch Erhitzen auf 350° in geschlossener Röhre, und zwar ohne eine zur Condensation der gebildeten Oele dienende Verlängerung, grösstentheils in Kohlenwasserstofföl, Wasser und Nebenprodukte zerfällt, so mag die Thiersubstanz früherer geologischer Epochen, von undurchlässigen Schichtungen umgeben, in geschlossenem Behälter jenem erhöhten Druck unterlegen haben. Angesichts der über Erdöllagern abgelagerten Sedimentärschichten fehlt es uns nicht an positiven Anhaltspunkten für einen solchen Druck. Die mit Erdöl angefüllten Orthoceratitenkammern bei Packenham sind solche Behälter in kleinem Maassstabe. Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen noch der Druck des über den Schichtungen stehenden Meerwassers mitgewirkt hat, wofür die von Fraas beobachteten Korallenbänke von Djebel-Zeit mit ihren Ausschwitzungen von Erdöl einen Anhaltspunkt darzubieten scheinen. Das Fehlen einer Reihe von chemischen Verbindungen, welche wie z. B. Acroleïn, Allylverbindungen, Fettsäuren mit niederem Kohlenstoffgehalt als Produkte der Fettzersetzung anscheinend vorhanden sein müssten, kann nicht Wunder nehmen, wenn man in Rücksicht zieht, dass schon bei Jahrtausende langer Berührung des Erdöles mit Wasser jene in Wasser löslichen Stoffe längst ausgelaugt sein müssen, abgesehen davon, dass das Glycerin sehr wohl schon vor

der Umwandlung in Erdöl abgespalten und fortgeführt worden sein kann. — Auffällig dagegen scheint auf den ersten Blick das angebliche Fehlen des Stickstoffs in den Erdölen. Dieses Fehlen wäre aber, wenn auch nicht ganz in gleichem Grade, so aber immerhin doch auch als auffällig zu bezeichnen, wenn das Erdöl aus Pflanzenresten entstanden sein sollte, denn wenn diese letzteren auch erheblich weniger Stickstoff enthalten, so wissen wir doch, dass in den Produkten ihrer trocknen Destillation nicht unerhebliche Mengen Stickstoff-Verbindungen enthalten sind. Abgesehen von den im eigentlichen Theer enthaltenen Basen, stammt ja doch fast der gesammte Stickstoff unseres Ammoniaks und seiner Salze aus Kohlen, also aus solchen Pflanzenresten. Aber der Stickstoff kann durchaus nicht als sämmtlichen Erdölen fehlend aufgeführt werden, er ist vielmehr in einer Reihe solcher Oele nachgewiesen worden. Wenn auch in der chemischen Natur der die Thierstoffe und die Pflanzenstoffe zusammensetzenden chemischen Verbindungen ein ganz scharfer genereller Unterschied nicht besteht, die Pflanzen z. B. ebensowohl stickstoffhaltige Stoffe, Fette u. s. w. als für ihr Leben und für ihre Fortpflanzung wesentliche Bestandtheile führen, wie die Thiere, so ist doch klar, dass es sich bei den organischen Stoffen der Thierwelt viel mehr um die Anwesenheit zweier gewissermaassen gegensätzlicher Stoffe handelt, als bei den Pflanzen; denn während diese ihrer Hauptmasse nach eine gewisse Einheitlichkeit zeigen, bestehen jene ihrer Hauptmasse nach aus concurrirenden Theilen stickstoffhaltiger Muskelsubstanz und stickstoffreiem Fett, zumal die hier in erster Reihe in Betracht kommenden Seethiere. Die Dauerhaftigkeit dieser beiden Stoffe ist aber eine völlig verschiedene; die stickstoffhaltigen Stoffe unterliegen rasch der Fäulniss und dem Zerfall, die Fette nicht. Es ist gewiss nicht unberechtigt, anzunehmen, dass bei den angehäuften Thierleichen der Vorwelt die Zersetzung jeweils in zwei Hauptphasen vor sich ging: dass zuerst die stickstoffhaltigen Stoffe zerfielen, der Stickstoff dabei sich als solcher oder in Gestalt von Ammoniak und seinen Verbindungen verflüchtigte oder auch noch durch Wasser weggeführt wurde, dass also das Fett zurückblieb und erst in späterer Zeit durch Druck und Wärme, vielleicht auch durch ersteren im Wesentlichen allein, seine Umwandlung in Erdöl erfuhr. Die Bildung von sog. „Adipocire“ oder Fettwachs, welches im Wesentlichen aus Fettsäuren besteht, zeigt die Dauerhaftigkeit thierischer Fette, gleichgültig, ob das Glycerin schon abgespalten ist oder nicht. — Denken wir uns nun Sedimentärgestein von solchen Fettmassen, den Resten verfaulter Thierleiber, durchsetzt und sie nachträglich unter starken Druck, bez. auch noch in Wärme gebracht, so ist damit eine Erklärung der Bildung des Erdöles gegeben. Möglich, dass das Ammoniak des Erdöles von Siary und das Ammoniumcarbonat der Erdgasquellen von Pittsburg ausnahmsweise erhalten gebliebene Reste der Stickstoffsubstanz vorweltlicher Thiere sind; eine nothwendige Folge der Bildung aus Thierresten ist ein Stickstoffgehalt des Erdöles jedenfalls nicht. — Mit der Theorie der Bildung des Erdöles aus organischen Stoffen nicht in Einklang hat man bisher bringen

können das Fehlen kohliger Reste in dem Erdöl selbst oder doch in genetischer Beziehung damit. Dieser Umstand spricht jedoch ungleich mehr zu Ungunsten der Bildung aus pflanzlichen als der aus thierischen Substanzen. Nehmen wir die Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) als Repräsentanten der ersteren an, so haben wir darin 44,4 Proc. Kohlenstoff, 6,2 Proc. Wasserstoff und 49,4 Proc. Sauerstoff. Lassen wir von diesen Elementarstoffen auch nur einen kleinen Theil unter Bildung von Wasser zusammentreten, so hinterbleibt ein Rest, der so arm an Wasserstoff und so reich an Kohlenstoff ist, dass ohne Kohlenstoffausscheidung an eine Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe oder auch nur der Reihe C_nH_{2n} nicht mehr zu denken ist. Aus allgemeinen Gründen aber ist es wahrscheinlich, dass je höher der Druck und je niedriger entsprechend die Temperatur, um so mehr Wasser und um so weniger Kohlensäure bei der Dissociation gebildet werden. Je mehr Wasser aber aus der Holzsubstanz ausgetrieben wird, um so mehr Kohle muss nothwendigerweise zurückbleiben. Dass trotzdem aus Cellulose Kohlenwasserstoffe sich bilden können, bleibt damit selbstverständlich unbestritten, nur gilt es für ausgeschlossen, dass sie entstehen, ohne dass kohlige oder kohlenstoffreiche Reste hinterbleiben. — Ganz anders bei den Thierfetten oder den durch Glycerinabspaltung daraus entstehenden Fettsäuren. Es enthalten:

	Tristearin	Tripalmitin	Trioleïn	Stearinsäure	Palmitinsäure	Oelsäure
C	76,6	75,9	77,4	76,1	75,0	76,6
H	12,4	12,2	11,8	12,7	12,5	12,1
O	11.0	11,9	10,8	11,2	12,5	11,3

Auch der Thran hält sich in seiner Elementarzusammensetzung ungefähr innerhalb obiger Grenzen. Scheidet man aus diesen Fetten bez. besser den Fettsäuren den gesammten Sauerstoff mit dem dazu nöthigen Wasserstoff als Wasser, so hinterbleiben Kohlenstoff und Wasserstoff immer noch in einem Verhältniss (rund 87 Proc. Kohlenstoff und 13 Proc. Wasserstoff), welches der Gesammtzusammensetzung unserer rohen Erdöle auffallend nahe steht. — Aus diesen Betrachtungen erklärt sich nun aber auch, weshalb wir in Verbindung mit den Erdöllagern keine kohligen Reste wahrnehmen. Die Zersetzung der Fette bez. der Fettsäure unter sehr hohem Druck erfolgt eben ohne die Bildung solcher Rückstände; wobei an die Wahrnehmung erinnert sei, dass die Umwandlung von Fettstoffen im zugeschmolzenen Glasrohr unter Druck oftmals vor sich ging, ohne dass eine irgend erhebliche Bildung von kohligen Rückständen stattfand.

Deutsches Erdöl. G. Engler[1]) bespricht sehr eingehend die physikalischen und die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Erdöle, insbesondere der deutschen. Die von verschiedenen Chemikern bestimmten Mengen der einzelnen Fractionen aus Erdölen verschiedener Abstammung lassen sich deshalb nicht unmittelbar mit einander ver-

1) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. 1887 S. 637.

gleichen, weil nicht dieselben Verfahren der Destillation in Anwendung gebracht worden sind und nachgewiesenermaassen je nach Destillationsapparat und Destillationsmethode die Resultate mit ein und demselben Oel sehr verschieden ausfallen. — Engler verwendet ein rundes Siedekölbchen *A* (Fig. 19) von 6,5 Centim. Durchmesser mit 1,5 Centim. weiten, 15 Centim. langem Hals; Höhe des Entbindungsrohres für die Dämpfe über dem obersten Theil des Kölbchens 6,5 Centim. Als Kühlapparat dient das 1 Centim. weite und im Ganzen 45 Centim. lange Kupferrohr *b*, zur Aufnahme der Destillate die von Thörner vorgeschlagene Glashahnbürette *c* im Kühlcylinder *B*. Hierbei können die Fractionen leicht gewaschen und in dem untergestellten Kölbchen *C* gewogen werden. Für jede Destillation wurden 100 Kubikcentim. Oel genommen und so rasch destillirt, dass minutlich 2 bis 2,5 Kubikcentim. übergingen. Bei jedesmaligem Erreichen eines Fractionspunktes wurde die Lampe weggenommen, das Thermometer um mindestens 20° sinken gelassen und bis zum selben Fractionspunkt so lange wieder erhitzt, als noch merkliche Mengen übergingen. In dieser Weise untersucht, ergaben verschiedene Erdöle in Fractionen von 20 zu 20° zerlegt, die in folgender Tabelle (s. S. 67) zusammengestellten Resultate.

Fig. 19.

Rechnet man die unter 300° siedenden Theile zusammen, so ist unter den gewöhnlichen Erdölen das von Tegernsee das leichteste (67 Vol.-Proc.), es folgt unter den deutschen alsdann das der neuen Springquelle (N. 213) von Pechelbronn (39 Vol.-Proc.); das Oelheimer (32 Vol.-Proc.) und das ältere Pechelbronner (N. 146) sind ziemlich gleich schwer. Mit dem neueren Pechelbronner Springquellenöl sehr nahe verwandt ist das in neuerer Zeit zu Ohlungen nächst Hagenau erbohrte Erdöl. — Die verschiedenen Rohöle sind somit sehr verschieden zusammengesetzte Gemische von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Siedepunktes. — Der Gehalt der Erdöle an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ist sehr verschieden. Praktisch wichtig ist namentlich der Gehalt an Schwefel, da schon sehr geringe Mengen davon den Oelen einen sehr unangenehmen Geruch ertheilen, grössere Mengen aber ausserdem durch Bildung von Schwefligsäure beim Brennen lästig werden. — Die Erdöle bestehen wohl sämmtlich aus wechselnden Mischungen von Kohlen-

Rohes Erdöl von		Spec. Gew. bei 17°	Beginn des Siedens °	Bis 130°	130/150°	150/170°	170/190°	190/210°	210/230°	230/250°	250/270°	270/290°	290/300°	Bis 150° (Essenzen)	150/300° (Brennöl)	Ueber 300° (Rückstände)
Pechelbronn (Elsass) I Bohrloch 146	cc	0,906	155				1,5	1,5	4,5	5,5	6,0	6,5	5,0	—	30,5	69,5
	g						0,9	1,4	3,2	4,4	4,9	5,4	4,6	—	24,8	—
Pechelbronn II Bohrloch 213	cc	0,885	98	6	4	4	4	3,5	3,5	3	4,5	4	3	10	29,5	60,1
	g			4,3	2,8	3	3,2	2,9	2,9	2,4	3,6	3,7	2,6	7,1	24,3	—
Oelheim (Hannover)	cc	0,899	170	—	—	—	4,75	5,25	6	4	5	5	2	—	32	68
	g			—	—	—	3,2	2,6	4,8	3,4	4,3	4,3	1,8	—	24,4	—
Tegernsee	cc	0,815	55	16	8	6	5,5	4,5	5,5	5,5	6,5	5,5	4	24	48	33
	g			11,7	6,1	4,8	4,2	3,7	4,3	4,5	5,1	4,7	2,9	17,8	34,4	—
Pennsylvanien I	cc	0,8175	82	15	6	5	5	5	5,75	4,75	6	4,75	2	21	38,25	40,75
	g			10	4,6	4	4	4,1	4,5	3,8	5	4,0	1,7	14,6	31,1	—
Pennsylvanien II	cc	0,8010	74	24,5	7	4,5	4,5	6,5	5	4,75	3,25	4	2,5	31,5	35,0	33,5
	g			16,8	4,7	3,2	3,3	4,8	4,3	4,2	3	3,9	2,5	21,5	29,2	—
Galizien (Sloboda)	cc	0,8235	90	16	10,5	10,25	6,5	6,5	7	6,75	6	3,5	0,5	26,5	47	26,5
	g			11,3	7,6	7,6	5,2	5,3	5,6	5,5	5,6	2,8	0,45	18,9	38,05	—
Baku (Bibi-Eybot)	cc	0,8590	91	16	7	6,5	6,5	5	5	5	5,5	3,5	1	23	38	39
	g			11	5,7	4,9	5,1	4,1	4,2	4,2	4,7	3,1	0,9	16,7	31,2	—
Baku (Balakhani-Sabuntschi)	cc	0,810	105	3,75	4,75	5,5	4,75	5,25	5,0	7	4,75	5,5	1,75	8,5	39,5	52
	g			2,7	3,4	4,3	4	4,3	4,1	5,6	4,1	4,6	1,6	6,1	32,6	—

wasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2}, die zweifellos die Hauptmenge der niedriger siedenden Fractionen, also insbesondere der Benzine, Petroleumäther, Leuchtöle u. dgl. ausmachen, ferner Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, von welchen sowohl die eigentlichen Aethylen-Kohlenwasserstoffe als auch die Wreden'schen Hydrüre des Benzols und seiner Homologen („Naphtene“) zwar in allen Erdölen, doch nur ausnahmsweise in grösserer Menge (Baku-Oele) vorhanden sind. — Des Weiteren enthalten sämmtliche Erdöle wechselnde Mengen sogen. „Paraffin“, welches zumeist jedoch mit dem durch Destillation gewonnenen nicht gleich ist, vielmehr eine erdwachsartige Substanz darstellt (vgl. S. 42). Auch normale aromatische Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sind bis jetzt in sämmtlichen untersuchten Oelen aufgefunden worden, und ähnlich verbreitet dürften das Naphtalin und seine Abkömmlinge, sowie die wasserstoffarmen Condensationsprodukte der Naphtene sein. Phenole und organische Säuren sind zwar zweifellos immer vorhanden, doch bedürfen diese noch eingehenderer Untersuchung. — Unter den Säuren sind aller Wahrscheinlichkeit nach Isomere der Oelsäuren (Carbonsäuren der Naphtene), auch

5*

Fettsäuren vertreten. Ebenso wie die Menge dieser Säuren wechselt auch der Gehalt der Erdöle an asphaltartigen Stoffen, welche mit den Säuren nicht als ursprüngliche Bestandtheile des Erdöles, sondern als Oxydationsprodukte durch die Luft aufzufassen sind. Endlich enthalten sämmtliche Erdöle geringe Mengen von Schwefel in meist noch nicht näher festgestellter chemischer Verbindung (Thiophen) und einige auch Stickstoff. — Nach Besprechung der Gewinnung von Leuchtöl wird die Verarbeitung der Rückstände auf Schmieröle erörtert. Bei dem verwendeten Versuchsapparate wird aus einem kleinen Dampfkessel Wasserdampf entwickelt und dieser in einem zur ganz schwachen Rothglut erhitzten Eisen- oder Kupferrohr überhitzt. Um alsdann die Temperatur dieses Dampfes auf gleichmässige Höhe von etwa 300° zu bringen, welche während der ganzen Destillation eingehalten wird, leitet man denselben in den kupfernen Behälter *R* (Fig. 20), der mit abschraubbarem, durch

Fig. 20.

Asbestring gedichtetem Deckel versehen ist. In diesem Deckel ist die Hülse *t'* für das Thermometer *d* eingeschraubt, desgleichen der kleine Dampfhahn *t*, durch welchen man zu Anfang die Luft, oder bei Nichtgebrauch den Dampf selbst austreten lassen kann; der Hahn *h* dient zum Ablassen des Dampfwassers. Durch Erhitzung auf einem kleinen Gasofen lässt sich der durch *R* streichende Dampf auf 300° erhalten. Der Dampf tritt durch eine Röhre, welche mit Asbestpapier vor Wärmestrahlung zu schützen ist, nach *B* und hier durch den Röhrenkranz *b* in feinen, im Winkel von etwa 45° nach abwärts gerichteten Löchern in das Oel. Blase *B* ist ebenfalls aus Kupfer angefertigt, etwa 20 Centim. hoch, 20 Centim. weit und fasst 3 bis 4 Kilogrm. Oel. Auf dieselbe ist ein Helmdeckel aufgeschraubt, der ebenfalls mit Asbestring verdichtet sein muss. Thermometer τ in Hülse τ' lässt die Temperatur in der Blase beobachten. Nachdem das Oel in die Blase *B* eingefüllt ist, wird auf einem starken Gasofen ganz langsam angeheizt. Bei zu raschem Heizen findet, solange noch Wasser vorhanden ist, sehr leicht Uebersteigen und starkes Stossen statt. Erst wenn die Temperatur 130° zeigt, darf man kräftiger heizen. Solange noch Leuchtöl übergeht, also gewöhnlich bis 300°, muss man, falls Rohöle destillirt werden, den Hals des Helmes bei *c* mit einem gewöhnlichen Kühler verbinden. Ist aber die Temperatur 300° erreicht, oder hat man gleich Rückstände eingegeben und

diese auf 300° gebracht, so wird der auf 300° geregelte Dampf durch Schliessen des Hahns *t* aus *R* eingeleitet und die Dämpfe nun in den Kühler *S* übergeführt. Letzterer besteht aus einem dreimal gewundenen Kupferrohr von 1,2 Centim. Weite und einer Gesammtlänge von 1,5 Meter (Höhe der einzelnen Windung etwa 25 Centim.). Unten an jeder Windung ist je ein Ablaufröhrchen o $o_{,}$ $o_{,,}$ eingeschraubt, welch letztere man zur Kühlung der Destillate in Gefässe mit kaltem Wasser setzt. Der Schlangenkühler *K* wird durch Wasser gekühlt. Hierin wird der Rest der Dämpfe, insbesondere auch der Wasserdampf, verdichtet. Damit nicht schon im Hals des Helmes und in den Röhren *s* leichte Oele und Wasser sich verdichten, müssen sie vor zu starker Luftkühlung durch Umwickelung mit Asbestpapier geschützt werden. — Zu Anfang der Destillation verdichten sich auch bei s $s_{,}$ $s_{,,}$ leichte Oele und etwas Wasser. Diese werden beseitigt bez. mit dem Destillat aus *K* vereinigt. Nach 15 bis 25 Minuten ist aber die Destillation in regelmässigem Gang, und es verdichten sich in Schenkel *s* die schwersten und dicksten, in $s_{,}$ und $s_{,,}$ immer dünnere Oele, die leichtesten mit Wasserdampf gehen nach *K*. Es ist charakteristisch, dass gleich von Anfang an sich in *s* ganz dicke Oele absondern, ein deutlicher Beweis, dass bei der gewöhnlichen Art der fractionirten Destillation, wo zu Anfang leichte Oele, dann immer schwerere aufgefangen werden, eine genügende Trennung niemals erreicht werden kann; denn in dem ersten, sogen. leichten Destillat sind schon viel schwere Oele, die in *s* bez. $s_{,}$ geschieden worden.

Deutsche Rohpetrole. G. Krämer und W. Böttcher[1]) zeigen, dass es nicht gut angängig ist, für die Verarbeitung sämmtlicher, so durchaus verschiedener deutscher Erdöle ein allgemein giltiges Verfahren zu geben. Die Verarbeitung der leichten Erdöle, wie sie am Tegernsee gewonnen werden, macht auch nicht die geringsten Schwierigkeiten und schliesst sich im Wesentlichen ganz den für die Verarbeitung des Erdöls in Pennsylvanien bekannten Verfahren an. Für die Destillation kann man die Kessel innerhalb gewisser Grenzen beliebig gross wählen (empfehlenswerth sind stehende Retorten von 120 bis 125 Hektokilogrm. Inhalt), wenn man nur Sorge trägt, dass die Rückstände über 300° in kleine Gefässe mit niedrigem Helm übertragen werden. Dazu dienende Destillationsgefässe werden in der Regel aus Eisenblech hergestellt. — Die weitere Reinigung der unter 300° erhaltenen Destillate erfolgt nach den bekannten Vorschriften durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure und gründliches Auswaschen mit Wasser. Man erhält dann aus den Fractionen II und III das vortrefflichste Petroleum von niedrigem spec. Gewicht und hohem Testpunkt. — Die über 300° siedenden Antheile des Erdöls vom Tegernsee wird man besser mit den Hilfsmitteln, wie sie bei der Verarbeitung des Braun- und Steinkohlentheers gebräuchlich sind, zu gewinnen trachten, d. h. durch Destillation aus kleinen Retorten mit Hilfe des trockenen Wasserdampfes und womöglich bei ver-

1) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. 1887 S. 549.

mindertem Luftdruck. Man vermeidet so die weitere Spaltung werthvoller Bestandtheile wie z. B. des Paraffins und das Auftreten von Empyreuma in den flüssigen Destillaten. Diese bestehen aus Paraffinölen, welche nach Abscheidung des in schönen Blättern krystallisirenden Paraffins als Spindelöle für leichte Maschinentheile, zum Einfetten der Wolle u. dgl. verwerthbar sind, während die hochsiedenden Antheile auch auf Vaseline verarbeitet werden können. — Bei so schweren Erdölen wie dem von Oelheim ist es zunächst nothwendig, die Retorten möglichst klein zu wählen und die Destillation so rasch als möglich mit allen dazu dienenden Hilfsmitteln, also mit Wasserdampf und unter vermindertem Luftdruck auszuführen. Gusseiserne Retorten von etwa 30 Hektokilogrm. Füllung mit flachem Deckel und niedrigem Helm haben in dieser Beziehung gute Dienste geleistet. In Oelheim selbst bedient man sich liegender schmiedeeiserner Kessel. Mit dem Einleiten von trockenem bez. überhitztem Wasserdampf beginnt man am besten schon, nachdem das Benzin abdestillirt ist, und bald darauf stellt man auch die Luftpumpe bez. den Dampfsaugapparat an. Ein Kennzeichen für den guten Gang der Destillation ist das Hellbleiben des Destillates bis zum Solaröl aufwärts. — Die auf Petroleum und Heliosöl zu verarbeitenden Destillate bis 0,850 spec. Gew. werden am besten zunächst mit verdünnter Natronlauge behandelt, um ihnen die Säuren zu entziehen. Geschieht dies nicht, so nehmen dieselben sehr bald wieder eine gelbe bez. dunklere Färbung an, die von der Verharzung der Säure herrührt. Hierauf erst folgt die Wäsche mit concentrirter Schwefelsäure, bei welcher man die letztere nicht sparen darf. Der Gehalt des Destillates an Olefinen und ähnlich gearteten Kohlenwasserstoffen verbunden mit dem Schwefelgehalt bedingt, dass selbst nach der Wäsche mit Schwefelsäure noch kein ideales Leuchtpetroleum erhalten wird. Eine nochmalige Rectification des gewaschenen Oels liefert, wenn auch auf Kosten der Ausbeute, schon ein besseres Fabrikat. Auch hat man es mit der Schwefelsäurewäsche in der Hand, einen Theil der „schweren“ Kohlenwasserstoffe herauszunehmen und dadurch zu einem sehr guten Leuchtöl zu gelangen. — Sehr schwer zu beseitigen ist der Geruch. Die Destillation über Kalk bez. Natron und Bleioxyd thut etwas, doch sind die schwefelhaltigen Verbindungen sehr widerstandsfähig. Die neuerdings vorgeschlagene Behandlung mit Schwefligsäure hat sich nicht bewährt. Am meisten hilft die wiederholte Wäsche mit Schwefelsäure, welche indessen doch zu kostspielig ist, um sie in der Regel anwenden zu können. Aus demselben Grunde muss man auch von dem Verfahren der Alkoholwäsche Abstand nehmen, mit welchem man ebenfalls einen Theil der „schweren“ Kohlenwasserstoffe beseitigen kann, da diese in Alkohol löslicher sind, als die der „leichten“ Gruppe. — Bei Verarbeitung der hochsiedenden Antheile dieses Erdöls ist wieder Bedingung jegliche Ueberhitzung, welche eine theilweise Zersetzung im Gefolge haben muss, zu vermeiden. Man darf deshalb mit dem Einleiten von Wasserdampf und der die Destillationstemperatur herunterdrückenden Druckverminderung nicht sparsam sein. Ohne diese, die Destillation

sehr fördernden Mittel lassen sich solche Stoffe überhaupt schlecht destilliren; es liegt dies an der ausserordentlich geringen latenten Wärme ihrer Dämpfe, die in Folge ihrer leichten Verflüssigung keinerlei Steigkraft haben, wodurch ein stetes Zurückfliessen des Destillates bewirkt wird. Deshalb gerade leistet der Wasserdampf mit seiner hohen latenten Wärme so vortreffliche Dienste. Die ersten Destillate haben geringen Körpergehalt und können nur zum Schmieren leichter Maschinentheile oder als Putzöl Verwendung finden; die später übergehenden mit einem über 0,90 spec. Gew. zeigen dagegen gute Schmierfähigkeit. Durch längeres, vorsichtiges Erhitzen unter Einleiten von Wasserdampf, durch welche Behandlung die kleinen Mengen niedrig siedender Zersetzungsprodukte beseitigt werden, welche das specifische Gewicht und vor allem die Zähflüssigkeit der Oele stark beeinträchtigen, erhält man zum Schmieren von Waggonbuchsen und ähnlich schwerbelasteten Reibflächen sehr geeignete Oele, welche bei den Eisenbahnen sehr beliebt sind. Durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure, welchem besser noch eine Behandlung mit Aetzalkalien voraufgeht, erhält man aus den Destillaten auch helle Schmieröle, die indessen ihres, wenn auch geringen Paraffingehaltes wegen nicht allzu beliebt sind und den russischen Schmierölen nachstehen. — Die Verarbeitung des Erdöls von Pechelbronn schliesst sich etwa der des Tegernsee-Erdöls an. Man hat dabei nur auf den grossen Asphaltgehalt desselben Rücksicht zu nehmen, darf also nicht zu weit abdestilliren. Die Reinigung der leichten Destillate, namentlich der Leuchtölfraction, macht auch nicht die allergeringste Schwierigkeit. Man erhält ein vortreffliches Oel von ausgezeichnetem Geruch und sehr guter Leuchtkraft. Aus den höher siedenden Destillaten scheidet sich viel Paraffin in krümeligen Massen aus, dessen Trennung nicht ganz einfach ist. Durch nochmalige Rectification bez. Wäsche mit den genannten Reagentien gelingt es, auch aus diesen Oelen noch mässige Schmiermittel herzustellen; besser sind sie jedoch zur Herstellung von Vaseline verwendbar. — Die pechartigen Rückstände, welche bei der Destillation aller Erdöle hinterbleiben und sich durch ihre Zähigkeit auszeichnen, geben, in Benzol gelöst, vortreffliche Eisenlacke; vergast, ein gut leuchtendes Gas und einen benzol- und anthracenhaltigen Theer; in der Regel dienen sie als Asphalt (vgl. J. 1887. 77).

Die deutschen Erdölwerke gewannen Rohöl im Jahre 1887 in Hänigsen 582, in Oelheim 9448, zusammen 10 030, gegen 14 702 Hektokilogrm. im Jahre 1886. Hierzu kam in Folge des Vertrages das von dem benachbarten Bohrwerk Germania bezogene Rohöl mit 7014 Hektokilogrm. Ausserdem wurden auch im verflossenen Geschäftsjahre fremde Rohöle zur Verarbeitung in der Raffinerie bei Peine verarbeitet.

Die Erdölindustrie Galiziens bespricht H. Höfer[1]).

1) Chem. Techn. Ztg. 1888 S. 551. Im Jahre 1810 bis 1817 wurde von J. Hecker und J. Mitis die erste Destillirstätte in Boryslaw errichtet und es gelang auch, mit der Stadt Prag (1817) einen Vertrag abzuschliessen, dem zu Folge

Galizien lieferte im Jahre 1872 erst 20 900 Tonnen, 1886 bereits 75 000 Tonnen (nach anderen Angaben 1887 aber 120 000 Tonnen).

Das Erdölvorkommen in Rumänien, Kroatien, Slavonien und südwestlichen Ungarn wird von E. Baum und J. Noth [1]) beschrieben.

Erdöl von Seefeld. M. v. Isser [2]) beschreibt eingehend die Bitumenschätze von Seefeld, nordwestlich von Innsbruck. Die Oelsteinschichten enthalten etwa 20 Proc. Bitumen, welches aus schweren und leichten Oelen besteht. Dieselben werden schon seit d. J. 800 in kleinen Mengen gewonnen und unter der Bezeichnung „Thürsenöl" als Heilmittel verwendet. — Die neu errichtete Maximilianhütte hat zwei Schweelofen mit je 4 eisernen Retorten, welche je 25 Hektokilogrm. Oelstein als Einsatz erhalten. Das Ausbringen beträgt 12 Proc. Rohöl. Das aus stehenden Destillirkesseln abgetriebene Steinöl wird in Hamburg auf Ichthyol verarbeitet (vgl. J. 1886. 467).

Erdöl aus Argentinien enthält nach C. Engler und G. Otten [3]) Cumol, was insofern von Bedeutung ist, als die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe auf die Mitwirkung höherer Temperaturgrade bei der Bildung des Erdöles schliessen lässt.

Neue Erdölquellen liegen in der Nähe des Sees von Maracaibo im nördlichen Theile von Venezuela. Das Vorkommen des Oeles soll ein ungewöhnlich bedeutendes sein und sich über einen Raum von 1000 Kilom. erstrecken. Eine der grössten der neuentdeckten Quellen liefert nach dem Bericht des Vertreters der Vereinigten Staaten Nordamerikas innerhalb 24 Stunden 25 000 Liter Oel. Diese neuentdeckten Erdölquellen haben eine günstige Zukunft, da dieselben in nächster Nähe des Meeres sich befinden und das Oel unmittelbar verfrachtet werden kann, während die beiden anderen hauptsächlichsten Erdöllager von Baku und Pennsylvanien etwa 100 Meilen von der See entfernt sind [4]).

Prag 300 Centner Oel zur Beleuchtung dieser Stadt beziehen sollte, jedoch durch Saumseligkeit der Frächter und in Folge dessen verspäteter Ablieferung wurde der Vertrag gelöst.

Nachdem der erste Versuch, Petrol zu Beleuchtungszwecken in grösserer Menge abzusetzen, misslungen, verwarf man sich blos auf das Abblasen schwerer Rohöle und verwendete den Rückstand zu Schmierzwecken (1853).

A. Schreiner soll es nun gelungen sein, nachdem er bei dieser Schmierölerzeugung am Gefässdeckel Tropfen eines gelben Oeles fand, das von Baumwolle aufgesogen gut brannte, Leuchtöl neu zu entdecken, er verständigte sich mit Lukasiewicz (1854); nachdem es ihm gelungen war, im Lemberger Krankenhaus und an mehreren Orten Westgaliziens die Petrolbeleuchtung einzuführen und in Bobrha eine Destillatur einzurichten, folgte bald darauf die Nordbahn (1858) mit einer Bestellung, während die amerikanische Erdölindustrie erst 1859 begann. — An Erdwachs lieferte Galizien im Jahre 1886 139 254 Hektokilogrm.

1) Chem.-Techn. Ztg. 1888 S. 679 u. 707.

2) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1888 S. 1; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *414.

3) Dingl. 268 S. 375.

4) Ann. industr. 19 S. 393.

Die sogenannte Mammuth-Quelle in Baku[1]) lieferte anfangs 500 Tonnen Erdöl stündlich in einem 67 Meter hohen Strahle, am achten Tage noch täglich 11 000 Tonnen (vgl. J. 1887. 70).

Die russische Naphtaindustrie ist nach M. Glasenapp[2]) sehr bedeutend. Bei der Destillation liefert die Balachany-Sabuntschi-Naphta durchschnittlich etwa $^1/_3$ leichte Oele (Benzin + Kerosin) und $^2/_3$ Rückstände. In weiteren Grenzen beträgt die Ausbeute an Kerosin 25 bis 37 Proc., die an Benzin 5 bis 6 Proc. Das Benzin bildet ein bis jetzt gut absetzbares Produkt, welches von den Naphtaraffinerien mit einem spec. Gew. von 0,712 in den Handel gebracht wird; als Kerosin I oder gewöhnliches Beleuchtungspetroleum dient die gereinigte Fraction von 0,790 bis 0,845, seltener bis 0,850. Die Rückstände geben bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf 15 Proc. und darüber Beleuchtungsöl II. Sorte, Solaröl genannt, vom spec. Gew. 0,870 und ausserdem etwa 20 Proc. schwerere Destillate von 0,880 bis 0,912 und darüber, welche die trefflichen Mineralschmieröle verschiedener Art liefern. An verkäuflichen Produkten erhält man demnach bei der gegenwärtig üblichen Verarbeitung etwa 55 Proc. der rohen Naphta, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass wegen Mangels einer ausreichenden Verwendung von Solaröl und Schmierölen nur ein kleiner Theil der Rückstände, etwa 10 Proc. der Gesammtproduktion, zur Verarbeitung gelangt. Die bei Weitem grösste Menge derselben wird bekanntlich als Heizstoff verbraucht. — Die Ausbeute an technisch verwerthbaren Produkten aus der kaukasischen Naphta ist demnach durchaus keine vollkommene. Sie würde aber erheblich gesteigert werden können, sofern es gelänge, für das spec. schwerere Solaröl, von welchem die Rückstände bis zu 25 Proc. ihres Gewichtes liefern, geeignete Brenner zu construiren, und da diese Aufgabe jetzt als gelöst betrachtet werden kann, so wird dieser wichtige Fortschritt in der Beleuchtungstechnik für die kaukasische Naphta-Industrie sicherlich von wohlthätigem Einfluss sein.

Setzt man die Destillation der Rückstände nach der Abscheidung der Schmieröle noch fort, so erhält man ein bei gewöhnlicher Temperatur salbenartig erstarrendes Produkt, welches aus einer Auflösung von festen Kohlenwasserstoffen in den schweren Oelen der Naphta besteht und als Vaselin bezeichnet wird. Die Produktion von Vaselin ist gegenwärtig noch sehr unbedeutend, da es an geeigneten Verwendungen für diese Waare zur Zeit noch fehlt. — Werden die Dämpfe der Rückstände auf 400 bis 500° erhitzt, so tritt eine Zersetzung derselben ein, und man erhält Produkte, welche wie das gewöhnliche Beleuchtungskerosin verwandt werden können. Da aber die Destillation in diesem Falle viel langsamer und aus kleineren Blasen erfolgen muss und das Produkt deshalb zu theuer zu stehen kommt, so hat die Praxis von diesem Verhalten der Rückstände bislang keinen Gebrauch gemacht. — Erhitzt man die Dämpfe der Naphta

---

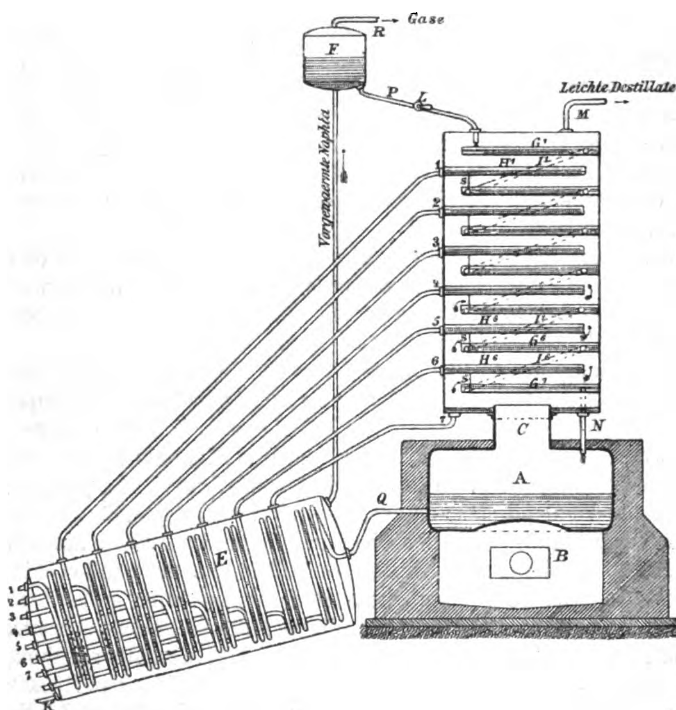
1) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. 1887 S. 535.
2) Rigaer Industr.-Ztg. 1888 Nr. 1 bis 6.

oder Naphtarückstände auf sehr hohe Temperatur (etwa 900°), so erhält man neben sogen. Naphtagase bis zu 40 Proc. Theer, welcher Anthracen, Naphtalin, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe enthält, welche als Rohstoff für Theerfarben verwandt werden können. Obgleich in Baku, Kasan und in anderen Städten Naphtagas-Anstalten vorhanden sind, so hat sich, wie es scheint, die Verarbeitung des abfallenden Gastheeres wegen des gegenwärtig sehr billigen Preises der obigen Chromogene nicht behaupten können. — 100 Th. Rohnaphta liefern:

5	Th.	Benzin und Gasolin
30	„	Kerosin I
20	„	Solaröl (Kerosin II)
20	„	Schmieröl
20	„	Rückstände.

Bei dem Destillationsapparat von Schuchow und Intschik ist die Blase *A* (Fig. 21) über der Feuerung *B* eingemauert und

Fig. 21.



durch den Hals *C* mit der Rectifications- und Dephlegmationscolonne *D* in Verbindung. Diese enthält eine Anzahl von flachen Schalen G_1 bis

G_7 und H_1 bis H_6. Die Rohnaphta tritt aus einem höher gelegenen Behälter durch das Rohr K in den Vorwärmer E ein, gelangt dann in heissem Zustande durch das Rohr O in das Druckgefäss F, aus welchem sie durch das Rohr P und durch die Hahnstellung bei L geregelt, in ununterbrochenem Strome in die Destillationssäule abfliesst. Wie aus der Zeichnung zu ersehen, sind die Schalen G_1 bis G_7 durch Röhren J_1 bis J_6 mit einander verbunden. Die auf G_1 austretende vorgewärmte Naphta fliesst über die Schalen G und durch die Röhren J abwärts und bewirkt auf diesem Wege die Abkühlung der ihr von unten entgegenströmenden heisseren Dämpfe. Diese verdichten sich zu Flüssigkeiten, die sich auf den Schalen H_1 bis H_6 und auf dem Boden der Colonne ansammeln und durch die Röhren 1 bis 7 in den Vorwärmer abgeführt werden. Die Rectification der Naphta wird bewirkt, indem die aus A aufsteigenden heissen Dämpfe gezwungen werden, die über die Schalen G herabfliessende Naphta zu durchstreichen, was durch die Stellung der mit H fest verbundenen Bleche S erreicht wird, deren unterer Rand in die auf G befindliche Flüssigkeit eintaucht. Von der Schale G_7 gelangt die von Leuchtölen freie Naphta durch das Rohr N in die Blase, aus welcher die Rückstände durch das Rohr Q in den Vorwärmer abfliessen, wo sie, zusammen mit den Destillaten von H, ihre Temperatur mit der der Rohnaphta austauschen. Die in der Colonne nicht verdichteten leichten Destillate werden durch M zu einem Wasserkühler abgeführt. Durch R können die aus der vorgewärmten Naphta im Druckgefäss F abdunstenden Gase abgeleitet werden. Die Röhren 1 bis 7 und Q sind zur Vergrösserung der kühlenden Oberfläche nach ihrem Eintritt in den Vorwärmer einige Male spiralig gewunden.

Nach Versuchen, welche von K. Lissenko[1]) im Laboratorium des Berginstitutes in Petersburg ausgeführt wurden, ergaben die Naphtarückstände durch Destillation bei einer zwischen 434° bis 501° liegenden Temperatur 64 Proc. eines Destillates von 0,805 spec. Gew. und 30 Proc. von 0,860, während die im Nobel'schen Laboratorium im Grossen ausgeführten Versuche als günstigste Zersetzungstemperatur 400° ergaben. Durch Behandeln des Destillates von 0,805 spec. Gew. mit Schwefelsäure und Natronlauge und eine darauf folgende zweite Destillation wurde ein vortreffliches farbloses Leuchtöl erhalten, welches beim Stehen an der Luft keine Farbenveränderung mehr zeigte. Es lassen sich demnach aus der Rohnaphta durch eine entsprechende Behandlung anstatt 30 reichlich 60 Proc. eines Leuchtöls von der Beschaffenheit eines gewöhnlichen guten Kerosins gewinnen. — So wichtig nun auch dieses Ergebniss auf den ersten Blick für eine vortheilhaftere Verwerthung der kaukasischen Naphta erscheint, so ist nach Glasenapp die Aufgabe, die Ausbeute an Kerosin aus der Naphta zu steigern, zunächst nur technisch und keineswegs wirthschaftlich gelöst. Einerseits ist nämlich, um das obige Resultat zu erreichen, eine ausserordentliche Verlangsamung des

1) Vgl. Journ. f. Berg- u. Hüttenw. (russisch) 1887 S. 349; Dingl. 266 S. 226.

Destillationsprocesses erforderlich, weil die Spaltung der Kohlenwasserstoffe durch Temperaturerhöhung viel Zeit beansprucht, so dass nach Lissenko aus einem Destillirapparat 20mal weniger Oel verarbeitet werden kann, als unter den gewöhnlichen Verhältnissen. Dann ist aber durch die dunkle Färbung des Spaltungskerosins ein sehr beträchtlicher Aufwand von Schwefelsäure für die Raffination bedingt (nach privater Mittheilung etwa 20 Proc. gegenüber 0,5 bis 2 Proc. bei dem gewöhnlichen Kerosin), und endlich kommt aus dem gleichen Grunde noch eine zweite Destillation hinzu. Dass bei den überaus niedrigen Preisen, der fast gänzlichen Werthlosigkeit der Rohnaphta in Baku von einer Rentabilität dieses Processes nicht die Rede sein kann, liegt auf der Hand; die Zeit für die praktische Anwendung desselben ist noch nicht gekommen, es müsste denn sein, dass es mindestens gelingt, den Zersetzungsprocess wesentlich zu beschleunigen (vgl. J. 1887. *73).

Wenn Erdöl beim Destilliren nach Schwefligsäure riecht, so werden nach W. H. Pitt (Am. P. Nr. 379 492) die Dämpfe durch ein mit Eisenspänen gefülltes, stark erhitztes Gefäss geleitet, dann in üblicher Weise verflüssigt.

Zur Entschweflung des canadischen Erdöles wird dasselbe nach H. Frasch (Am. P. Nr. 378 246) mit Bleioxyd destillirt, dann mit Schwefelsäure behandelt.

Zur Entschweflung von Erdöl werden nach D. M. Kennedy (D. R. P. Nr. 43 145) 360 Liter desselben mit einem Gemisch von 1 Kilogrm. Kupfervitriol, 1 Kilogrm. Aetznatron, 1 Kilogrm. Kochsalz und 18 Kilogrm. Wasser $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Man kann auch das destillirte Oel, ohne es mit Schwefelsäure zu behandeln, der vorhin beschriebenen Bearbeitung unterwerfen, dann in ein Gefäss bringen und sorgfältig mit Wasser und Schwefelblumen durchrühren, wodurch die vom Oel festgehaltenen Spuren von Kupfer, Natron und Kochsalz gefällt werden. Darauf wird das Oel mit Schwefelsäure und Aetznatron behandelt. So ist nur eine Destillation und eine Behandlung mit Säure erforderlich, während man sonst bei den meisten Oefen einer zweiten Destillation und einer zweiten Behandlung mit Säure bedarf.

Zur Verwerthung der Abfallschwefelsäure aus Erdöl- oder Theerdestillationen setzt H. de Groussilliers (D. R. P. Nr. 43 900) soviel Natriumsulfat zu, dass sich Bisulfat bildet und schöpft den sich dann abscheidenden Theer ab. Statt der Abfallsäure bereits fertige Sulfate zuzusetzen, kann man auch Chlornatrium oder Chlorkalium anwenden und sich das Bisulfat aus der Abfallsäure selbst bilden lassen, wobei die entstehende Salzsäure in bekannter Weise durch geeignete Vorrichtungen zu gewinnen ist.

Zur Nutzbarmachung der theerartigen Rückstände, welche bei der Erdölreinigung beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen, wird nach W. P. Thompson[1]) von der Soiété Oléo

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 303.

Graisse nach Rave's Verfahren die Masse mit etwas mehr Eisenspänen o. dgl. zusammengeknetet als dem Schwefelsäuregehalte entspricht, und darauf sich selbst überlassen. Wenn die Bildung von Eisensulfat beendet ist, laugt man die Mischung mit heissem Wasser aus. Das Sulfat geht in Lösung, die überschüssigen Eisenspäne fallen zu Boden und die Theermasse schwimmt auf der Flüssigkeit. Dieselbe wird durch weiteres Auswaschen vollends gereinigt und dann durch theilweises Abdestilliren verdickt. Die Masse soll nun die Eigenschaften eines guten Asphaltes haben und zugleich so elastisch und zähe wie Gummi sein. — Dasselbe wird als „Mineral-Kautschuk“ in den Handel gebracht. Wird dasselbe weiter erhitzt, so entwickeln sich viel flüchtige Stoffe, und es bleibt eine in Naphta lösliche Masse zurück, welche nach dem Erkalten fast so hart wie Ebonit sein soll. Als ausgezeichneter Nichtleiter der Elektricität und wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien findet dieselbe eine ausgedehnte Anwendung. Je nach der Länge des Erhitzens lassen sich verschiedene Härtegrade herstellen. Im erweichten Zustande lässt sich die Masse auch zum Ausfüllen von Formen verwenden. — Wird das Bitumen mit 40 Proc. Sägespänen gemischt, mit etwas Kalk erhitzt und gepresst, so sollen sie einen ausgezeichneten Brennstoff abgeben. — In Naphta oder andern leichten Kohlenwasserstoffen gelöst, gibt dasselbe einen schwarzen Lack, welcher an Metall sehr fest haftet und vollkommen wasserdicht ist. Schliesslich lässt sich aber auch das Bitumen durch Erhitzen in 17 Proc. leicht brennbare Oele, 8 Proc. schwer brennbare Oele und 25 Proc. Kohle zerlegen.

Zur Herstellung von Aufbewahrungsbehältern, Röhren u. dgl. für Erdöl empfiehlt H. Thame (Engl. P. 1886 Nr. 10 867) mehrfach zusammengelegtes Löschpapier, welches mit weingeistiger Schellacklösung getränkt ist.

Erdöllampen. Zur Geschichte der Lampen. Th. Beck[1]) erwähnt, dass bereits Leonardo da Vinci (1452 bis 1519) wusste, dass ein stärkerer Luftstrom die Flamme leuchtender macht. Er empfahl daher, die Lampen mit einem Glascylinder zu versehen. Leider nahm er an, dass der Cylinder durch Wasser gekühlt werden müsse, wodurch wohl sein praktischer Misserfolg erklärlich wird.

Lampendochte will H. Pieper (D. R. P. Nr. 44 124) dadurch herstellen, dass er Papier, Holz, Gespinnst u. dgl. zwischen rothglühenden Eisenplatten carbonisirt. Die neuen Dochte erleiden angeblich keinen Abbrand und brauchen demzufolge in der Lampe nicht verstellt zu werden, so dass man sie unmittelbar in deren Oelbehälter befestigen kann, wodurch die Construction der Lampen selbst sehr vereinfacht wird (?).

Der Doppeldocht von F. Deimel (*D. R. P. Nr. 43 079) besteht im Wesentlichen darin, dass man aus einem Behälter durch ein Röhrchen einem in eine Hülse eingeschlossenen festruhenden Dochte den erforderlichen Brennstoff zuführt, welcher von ihm angesaugt wird und dann

1) Civiling. 1888 S. *38.

durch in besagter Hülse befindliche Oeffnungen an den in diesen Oeffnungen mit ihm in Berührung tretenden hoch- und niederschraubbaren Brenndocht abgibt. Brenner mit Dochtbehälter liegen abseits vom Oelbehälter, so dass auch mehrere gleichartig eingerichtete Lampen aus einem einzigen Oelbehälter gespeist werden können.

Dochtführungen werden angegeben von A. Musmann (*D. R. P. Nr. 41 887) und Schwintzer u. Gräff (*D. R. P. Nr. 41 871 u. 42 876).

Bei der Erdöllampe von Schwintzer u. Gräff (*D. R. P. Nr. 43 383) sind zur Entfernung und Ausnutzung der sich im Oelbehälter bildenden Gase zwischen den beiden Dochthülsen *a* und *b* (Fig. 22 u. 23)

Fig. 22.

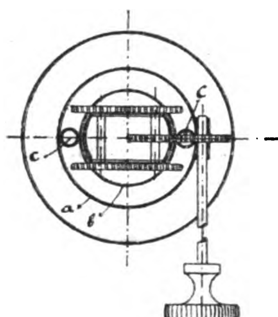
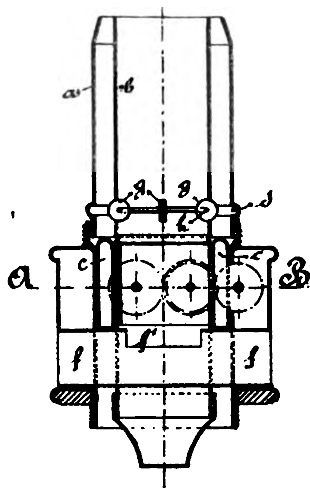


Fig. 23.



zwei oder mehr kurze Röhrchen *c* eingesetzt, durch welche die Gase nach dem in der äusseren Dochthülse angebrachten Wulst *d* entweichen, von welchem aus sie in den in beliebiger Anzahl angebrachten Hohlkehlen nach der Flamme hochsteigen, hier mit zur Verbrennung gelangen und die Leuchtkraft erhöhen. Als weiterer Vorzug dieser Einrichtung wird angeführt, dass diese Lampe sicher gegen Explosion ist, da die innere Dochthülse nach dem Oelbehälter hermetisch abgeschlossen ist und der Docht den Abschluss für die Röhrchen *c* bildet. — Die Regelung der Luftzuführung erfolgt dadurch, dass die für die innere Flamme nöthige Brennluft lediglich durch das an beiden Seiten offene, ovale Rohr *f* nach der inneren Dochthülse gelangen kann, jede andere Luftzuführung aber ausgeschlossen ist. Das ovale Rohr *f* hat in der Mitte den nach oben gehenden Ausschnitt f^1, durch welchen die Luft in die innere Dochthülse *b* gelangt. — Die sichere Führung des Dochtes, durch welche ein

Verdrehen oder Verschieben desselben vermieden werden soll, wird durch kleine Rädchen *g* erreicht. Diese gezahnten Rädchen sitzen in beliebiger Anzahl drehbar auf dem als Achse dienenden Drahtring *h* und greifen mit ihren Zähnen durch Ausschnitte in der inneren Dochthülse in den Docht, wodurch sie denselben gegen Verschiebung schützen, ohne ihn in seiner Auf- und Abwärtsbewegung zu hindern. — Das Einziehen des Dochtes von oben wird dadurch ermöglicht, dass die Dochthülsen ganz cylindrisch gehalten sind; nur die äussere Hülse *a* hat oben ein kurzes, konisch zulaufendes Stück. Der Docht bildet in der Länge der äusseren Dochthülse einen geschlossenen Ring; von da, wo er nur noch als Saugdocht dient, ist er an beiden Seiten aufgeschlitzt, damit er über die Röhrchen *c* nach unten gezogen werden kann.

Beim Erdölbrenner von E. Vogt (*D. R. P. Nr. 41658) soll die zur Verbrennung erforderliche Luft zum Zweck der Kühlhaltung des Oeles durch ein Rohr mitten im Oelbehälter geleitet werden.

Bei dem Brenner von D. Moore (*D. R. P. Nr. 43454) soll ein mit Wasser gefüllter Behälter zwischen Brenner und Oelbehälter eingeschaltet werden.

Hebevorrichtung für die Brennergallerie von Lampen beschreibt M. Grätz (*D. R. P. Nr. 43608).

Carcellampen will Ch. D. Aria (*D. R. P. Nr. 44117) dadurch für Mineralöl verwendbar machen, dass er zwischen Oelbehälter und Dochtrohr einen Zusatzbehälter einschaltet.

Druckregler für Oellampen beschreibt J. H. Ross (*D. R. P. Nr. 43201), desgleichen Lampen zum gleichzeitigen Speisen mehrerer Brenner mit Oel und Druckluft (*D. R. P. Nr. 42689).

Für Erdölrundbrenner empfiehlt A. W. V. Zorn (*D. R. P. Nr. 42716) eine Glühscheibe aus Asbest und Platinstaub, welche an Stelle der bekannten Brandscheiben verwendet, ein weisses Licht erzeugen sollen.

Beim umgekehrten Erdölbrenner (J. 1887. 85) empfiehlt J. Roots (*D. R. P. Nr. 44436) die gekrümmten Oelzuführungsrohre durch fast wagrechte, flache, einen Brenndocht einschliessende Dochtrohre zu ersetzen, welche mit ihren freien, bogenförmig ausgeschnittenen und als Brenner dienenden Enden in der Mitte der Lampe zusammenstossen und hier eine kreisförmige Oeffnung bilden. Infolge dessen kann der Brenner ein wenig über dem Niveau des Oels im Oelbehälter liegen, so dass eine zu starke Erhitzung der letzteren verhütet wird.

Oellampe ohne Docht beschreibt J. M. Leynen-Hougaerts (*D. R. P. Nr. 39112).

Oeldampfbrenner von W. Batchelder (*D. R. P. Nr. 41343), R. Wallwork (*D. R. P. Nr. 42190), Erdölfackel von H. Klette (*D. R. P. Nr. 41446). — Lampe für zerstäubten Brennstoff von J. B. Hannay (*D. R. P. Nr. 43600). Der bei *a* (Fig. 24 S. 80) unter Druck zugeführte, durch die mit feiner Oeffnung versehene Düse *c* des Rohres *b* austretende Brennstoff wird an der Brennermündung zerstäubt, indem durch die Flamme überhitzter Dampf oder Pressluft um

die innere Düse *c* in den Raum zwischen *c* und der äusseren Düse *d* geleitet wird. Der Dampf wird mit etwas geringerem Drucke als der Brennstoff bei *e* eingeführt, durchstreicht Rohr *f* sowie Schlange *g* und gelangt durch Rohr *h* nach dem Raume zwischen den Düsen *c, d,* während Verbrennungsluft ausserdem durch Löcher eines Mantels *i* über den Rand *n* zugeleitet wird. Ein kleiner Dochtbrenner *m* entzündet die etwa erloschene Hauptflamme wieder.

Fig. 24.

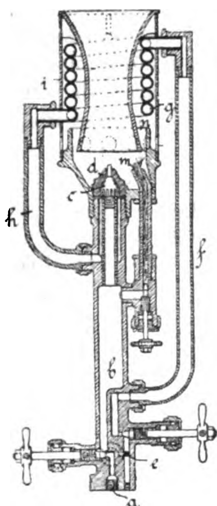
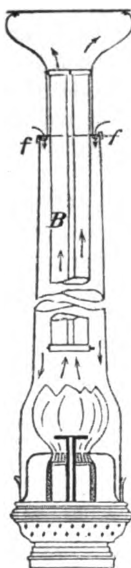


Fig. 25.



Auf die Vorschläge für Lampen von A. Breden und S. Siemang (*D. R. P. Nr. 42 424), W. Notley (*D. R. P. Nr. 44 443), B. J. Menge (*D. R. P. Nr. 44 295), S. Biheller (*D. R. P. Nr. 42 883), E. Miller (*D. R. P. Nr. 41 721), H. Küntzel (*D. R. P. Nr. 40 804), F. Baumgärtner (*D. R. P. Nr. 41 857), E. Berthold (*D. R. P. Nr. 41 344), W. Frazer (*D. R. P. Nr. 44 099), G. Prym (*D. R. P. Nr. 42 711) und O. Lippert (*D. R. P. Nr. 43 069), — sowie auf die Laternen von K. Bretschger (*D. R. P. Nr. 43 479), G. Helbling (*D. R. P. Nr. 44 414), H. Kelch (*D. R. P. Nr. 42 634), J. Rudolfy (*D. R. P. Nr. 41 759), H. Warmuth (*D. R. P. Nr. 42 129), C. Lüben (*D. R. P. Nr. 42 142) und C. Wolf (*D. R. P. Nr. 43 234) sei verwiesen.

Eine Zündvorrichtung beschreibt W. Seipel (*D. R. P. Nr. 44 776), Löschvorrichtungen A. Breden (*D. R. P. Nr. 41 670) und A. G. Hovde (*D. R. P. Nr. 44 908).

Zur Erhöhung der Leuchtkraft der Flammen soll nach Kästner und Többelmann (*D. R. P. Nr. 44 827) für Rundbrenner, insbesondere für solche mit Brandscheiben, der Cylinder *B* (Fig. 25) Verwendung finden, der mit Trägern *f* derart versehen ist, dass er mit ihnen in jeden anderen Cylinder von grösserem Durchmesser eingehängt werden kann, um durch denselben die erhitzte, verbrauchte Luft abzuführen und durch den zwischen Aussen- und Innencylinder hergestellten Ring frische vorgewärmte Luft von oben her zuzuführen.

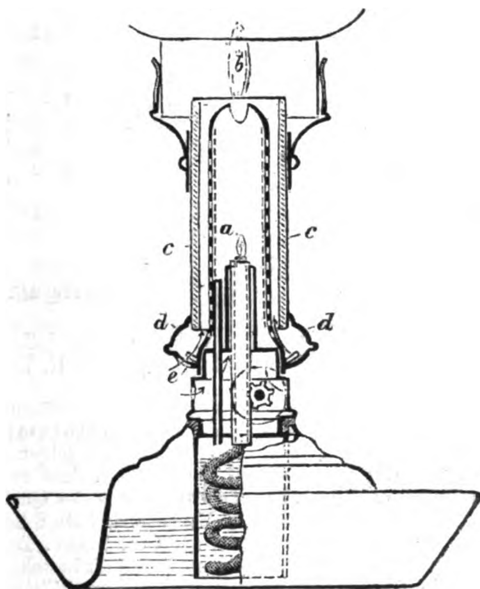
J. T. Scholte (*D. R. P. Nr. 43 768) empfiehlt die Anordnung von flachen oder schwach gewölbten Schirmen mit Spiegelflächen unter der Flamme in der Weise, dass die Strahlen gegen einen darüber befindlichen Schirm fallen, welcher dieselben so zurückwirft, dass sie den von der Platte gebildeten Schattenkegel wieder decken.

Reflector. Nach W. Kochs und M. Wolz (*D. R. P. Nr. 42 818) werden die Lichtstrahlen, welche von einer Lichtquelle in einem Glaskörper ausgehen, beim Austritt aus dem Glaskörper vom Lothe abgelenkt. Je schräger nun die Strahlen sind, desto mehr werden sie auch abgelenkt, was zur Folge hat, dass sie schliesslich nicht mehr austreten können und zurückgeworfen werden. Dies tritt ein, wenn der Ausfallswinkel (bei Glas) $40^{3}/_{4}{}^{\circ}$ und weniger beträgt. Dieses physikalische Gesetz ist benutzt, um alle Lichtstrahlen total zu reflectiren und sie an einer beliebigen Stelle ausstrahlen zu lassen. Die hierzu benutzten Glaskörper werden in Form einer Parabel gebogen und können je nach dem Zwecke aus einem vollen Glaskörper oder einer Glasglocke bestehen, wobei die Lichtquelle an der Spitze des absteigenden Astes der Parabel angeordnet wird.

Dochtputzer wird von J. H. A. Meyer (*D. R. P. Nr. 42 729 u. 44 423) beschrieben.

Um beim Leuchter für schwere Kohlenwasserstoffe eine regelmässige Luftzuführung zur oberen, durch die Verbrennungsprodukte der unteren Flamme *a* (Fig. 26) gespeisten Flamme *b* zu erhalten und diese Luft gehörig vorzuwärmen, wird nach L. Chandor (*D. R. P. Nr. 42 797) über dem durchlochten Blechcylinder mit der inneren Gazeauskleidung ein dicht abschliessender Mantel, hier ein Porzellan- oder Milchglasrohr *c* gesteckt, welches in einen Blechrand *d* eingelassen ist, welcher mit Luftlöchern *e* versehen ist. Die durch diese Löcher tretende Luft erhitzt sich an dem heissen, gelochten Blech und dem ebenfalls warm werdenden Porzellanrohre *c*, und gelangt zur Flamme *b*, so dass diese ein weisses, schönes Licht gibt. Die Luftzuführung zur unteren Flamme *a* geschieht dadurch, dass das Dochtrohr von einem mit dem Brennerkopfe verlötheten Rohre *g* concentrisch umgeben ist, und der zwischen den Rohren gebildete Raum durch das Loch des Brenners mit der atmosphärischen Luft in Verbindung gebracht wird.

Fig. 26.



Versuche mit Nobel'schem Kerosin von 0,822 bis 0,824 spec. Gew. und Pyronaphta von 0,858 spec. Gew. bei 15° mit 14-Linien-Brenner von M. G. Alibegow und W. K. Dolinin ergaben nach Glasenapp (S. 73) wesentlich folgende Resultate:

Bezeichnung des Brenners	Lichtstärke in Stearinkerzen		Verbrauch an Beleuchtungsstoff für Stunde und Lichtstärke in Grammen		Höchste Differenz zwischen der Temperatur des Kerosins im (metallischen) Behälter und der der umgebenden Luft
	Für Kerosin von 0,822 und 0,824 sp. Gew.	Für Pyronaphta von 0,858 sp. Gew.	Kerosin	Pyronaphta	
Brillant	17,3	9,3	4,2	6,31	9,00
Herkules	17,2	11,8	3,39	4,24	10,75
Kobosew	15,38	11,08	4,18	5,13	12,50
Luna (Schuster & Baer)	14,88	9,3	3,56	4,4	6,25
Luna (Wild & Wessel)	11,32	8,41	3,88	5,0	5,50
Duplex	13,8	10,57	3,82	4,4	13,00
Special	12,98	7,45	4,08	5,18	6,00
Kumberg	12	8,5	3,41	3,93	7,00
Kumberg Phänomen	11,57	9,22	3,65	4,33	9,00
Mitrailleuse	11,1	—	4,9	—	10,00
Kumberg	11,0	9,4	4,32	4,38	4,25
Baku	10,77	7,91	4,12	4,8	10,25
Kordig	9,72	7,93	3,42	4,2	8,00
Victoria	9,18	7,48	4,28	5,0	10,00
Kosmos	8,22	8,32	4,8	4,34	10,00
Flachbrenner	8,0	—	4,2	—	14,50
Gewöhnlicher Rundbrenner	7,51	6,54	5,0	4,87	3,00

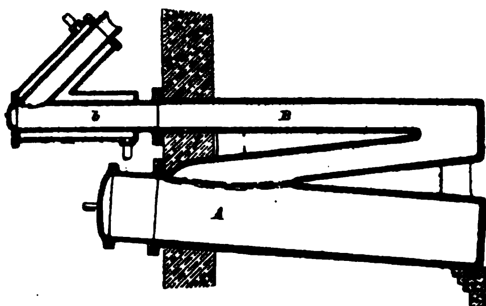
Leuchtgas.

Die Retorte zur Gewinnung von Leuchtgas von der Dinsmore Gas-Company (*D. R. P. Nr. 44 634) ist Z-förmig ge-

1) Zur Geschichte der Thermolampe. Das „Hallische Wochenblatt" (Würtemberg) vom 7. Sept. 1803 enthält folgende Anzeige: „Unterzeichneter hat die Ehre, hiermit bekannt zu machen, dass er Gelegenheit gehabt hat, die erst kürzlich erfundene Thermo-Lampe in bester Qualität zu verfertigen, und gesonnen ist, solche Freitag den 9. d. Mts. abends halb 8 Uhr mit 40 Lichtern zu produciren, welche ihre Nahrung weder aus Oel, Theer, Talg, noch Wachs ziehen, sondern deren Flamme bloss aus brennbarer Luft bestehet, welche aus einem Ofen kommt, der im Stande ist, wenn er zwischen zwei Zimmer gesetzt wird, beide zu heizen, so wie auch die brennbare Luft aus diesem einzigen Ofen durch mehrere ganz kleine Rohre, welche nie warm werden, weit im Hause herumgeführt, und also mehrere Zimmer zugleich erleuchtet und erwärmt werden können. Ein beträchtlicher Theil des zur Heizung verwendeten Holzes wird wieder durch sehr schöne Kohlen ersetzt, sowie auch eine Art sich absetzender Theer und Holz-Essig noch auf mancherlei Weise benutzt werden kann. Die noch grössere Nutzbarkeit wird man bemüht sein, Jedem in Gegenwart aufs Genaueste zu erklären. Um einigen

staltet, um die Theerdämpfe, welche sich bei der Leuchtgasfabrikation aus der Kohle entwickeln, zu vergasen. Ferner ist der obere Theil *B* (Fig. 27) der Retorte *A* mit einem Mundstück *b* versehen, welches durch Wasser gekühlt wird, um den im Gase noch etwa enthaltenen Theer niederzuschlagen.

Fig. 27.



Die Münchener Generatoröfen[1]) haben sich nach Hollweck[2]) auch ferner bewährt.

Zur Destillation von Kohle u. dgl. empfiehlt O. Rose (*D. R. P. Nr. 40 212) liegende Retorten, in denen die Kohlen durch Schrauben ununterbrochen vorgeschoben werden.

Die Theerfeuerung bei Retortenöfen bewährt sich nach Zubr[3]), wenn nur der verwendete Theer genügend vorgewärmt und gereinigt ist (vgl. J. 1887. *206). Für je 100 Kilogrm. entgaster Kohle werden 9 Kilogrm. Theer verbraucht.

Die Lösung von gehärtetem Theer in den Steigröhren gelingt nach P. Greyson und A. Verly (D. R. P. Nr. 41 571), wenn man auf diese, wesentlich aus Pyren und Chrysen bestehenden Massen brenzliche Oele wirken lässt. Um diese zu erzeugen, werden 80 bis 85 Th. Oelkuchen mit 5 bis 10 Th. Ochsenblut und 10 bis 20 Th. gemahlenen Ziegelsteinen gemischt. Nachdem die Masse in Streifen zerschnitten und zu Rollen von entsprechender Grösse gebildet worden ist, wird vor Entladung der Retorte der obere Deckel der Steigröhre abgenommen und eine Stange in dieselbe hineingesteckt, um mit Sicherheit auf einen Luftdurchzug rechnen zu können. Hierauf wird am Eingange der Retorte eine Rolle des beschriebenen Lösemittels gerade unter das Steigrohr gelegt, wonach die Retorte mit einem unverschmierten Deckel verschlossen wird behufs Herstellung eines Luftzuges durch die Rauch-

---

Ersatz meiner Auslagen zu erhalten, werden in meiner Wohnung Billete, das Stück für 12 kr. ausgegeben, wegen des engen Raumes meines Zimmers aber nur 60 auf einmal. — Einzelnen Herren und Gesellschaften werde ich zu jeder Stunde meine Aufwartung machen, dann zahlt man nach Belieben. — So wie ich gesonnen bin, dieses ganze Werk an Liebhaber käuflich zu überlassen, so erbiete ich auch meine Dienste in Verfertigung mehrerer dergleichen. Auch mit auswärtigen Liebhabern, welche sich in frankirten Briefen deshalb an mich wenden wollen, werde mich in Unterhandlung einlassen. Hall, den 6. September 1803. Jacob Peter Rittmüller, Flaschner."

1) F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 13. Aufl. S. *90.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1887 S. 1003.
3) Gastechn. 1888 S. *121.

säule. — Durch die Destillation des Lösemittels, welche annähernd eine Viertelstunde dauert, bestreichen die heissen brenzlichen, von dem Lösemittel aufsteigenden Dämpfe die Kokskruste und üben auf die letztere angeblich eine solche Wirkung aus, dass sie eine Veränderung des Aggregatzustandes erleidet, indem sich der hart gewordene Theer erweicht bezw. verflüssigt, wodurch derselbe auf den Boden der Retorte abläuft und auf der Säulenwand nur noch eine mürbe Schicht zurückbleibt, welche mittels eines entsprechenden Spatels mit der grössten Leichtigkeit abgeschabt werden kann (J. 1887. 111).

Zur Verbesserung des Leuchtgases lässt die South Metropolitan Gas Comp. in London [1]) das Gas mit dem Theer möglichst lange in Berührung, um aus diesem das Benzol u. dgl. Kohlenwasserstoffe aufzunehmen. Der Theer wird dann verbrannt.

Dass bei der Entgasung der Steinkohlen der grösste Theil des Stickstoffes im Koks bleibt, bestätigt auch F. C. G. Müller [2]). (Vgl. J. 1887. 103.)

Kohlendestillation. Um den Einfluss der Destillationstemperatur auf die Beschaffenheit des Theeres festzustellen, verwendete L. T. Wright [3]) eine gute Gaskohle, welche 2,26 Proc. Wasser enthielt und folgende Zusammensetzung hatte:

Kohlenstoff	81,92 Proc.
Wasserstoff	5,39
Stickstoff	1,28
Schwefel	1,97
Sauerstoff	6,88
Asche	2,56

Die Temperatur der Kohlen während der Entgasung stieg von 600° auf höchstens 800°. Je höher die angewendete Hitze war, um so grösser war die Gasausbeute (für 1000 Kilogrm. Kohle 190 bis 330 Kubikm. Gas), um so höher auch das specifische Gewicht des Theeres (von 1,086 bis 1,206). — Fünf Proben Theer aus einer eisernen Destillirblase gleichmässig destillirt ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Spec. Gew. des Theeres	1,086	1,102	1,140	1,154	1,206
Ammoniakwasser, Proc.	1,20	1,03	1,04	1,05	0,383
Rohnaphta „	9,17	9,05	3,73	3,45	0,995
Leichte Oele „	10,50	7,46	4,47	2,59	0,567
Kreosot „	26,45	25,83	27,29	27,33	19,440
Anthracenöl „	20,32	15,57	18,13	13,77	12,280
Pech „	28,89	36,80	41,80	47,67	64,080

Die Rohnaphta wurde aus Glasretorten mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer destillirt und in 4 Fractionen zerlegt:

1) Industries 1888 S. 260.
2) Stahl u. Eisen 1888 Nr. 8.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 59.

	Spec. Gew. der Rohnaphta	Flüchtig bis 100°	120°	140°	170°
I	0,909	7,75	7,5	30,5	58,75
II	0,929	10,75	9	27,75	53,25
III	0,925	21,75	27	43,5	65,75
IV	0,932	17,5	18,5	39,5	59,75
V	0,915	29	41	61,5	79,5

Auf den ursprünglichen Theer berechnet:

	Vol.-Procente Rohnaphta	Vol.-Procente der Destillate bis 100°	bis 120°	120° bis 140°	140° bis 170°
I	10,96	0,85	0,82	2,52	3,10
II	10,73	1,15	0,97	2,01	2,74
III	4,59	1,00	1,10	0,89	1,02
IV	4,27	0.75	0,79	0,90	0,86
V	1,31	0,38	0,54	0,27	0,24

Zur Bestimmung der Paraffine in den 5 Proben Rohnaphta wurden diese in Salpeterschwefelsäure gelöst und die Paraffine von den Nitroverbindungen durch Destillation getrennt. Die Rohnaphta enthielt (I) 5, (II) 4, (III) 1,5 und (IV, V) 1 Proc. Paraffin.

Die Untersuchung der Leichtöle gab:

	Vol.-Proc. an Leichtöl	Spec. Gew. der Leichtöle	Vol.-Procente der Destillate bis 160°	160° bis 180°
I	11,70	0,975	0,41	1,76
II	8,41	0,978	0,21	1,74
III	5,23	0,974	0,34	1,36
IV	3,01	0,992	0,11	0,55
V	0,69	0,992	0,14	0,15

Der Gehalt an Theersäuren (Phenole) betrug Vol.-Proc. im:

	Rohnaphta	Leichtöl	Kreosot
I	13	34	35
II	9	34	29
III	8	29	28
IV	9	31	27
V	6	22	20

Die Menge der Rohnaphta, der Leichtöle und der Phenole nimmt also mit wachsender Ofentemperatur bedeutend ab. — Die Leichtöle enthalten Kohlenwasserstoffe, welche nicht Paraffine sind, durch rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden, sehr schwach durch kalte concentrirte Salpetersäure, leichter durch warme Salpeterschwefelsäure nitrirt werden. Diese indifferenten Kohlenwasserstoffe oder die erwähnten Paraffine sind die Veranlassung, dass Kohlengas nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure noch 8 Kerzen Leuchtkraft hat, während das vorhandene Methan nur 2 Kerzen geben würde (ein Umstand, der auch für die Analyse des Leuchtgases zu beobachten ist. F.). — Zur Prüfung des Einflusses der Destillationstemperatur auf die Schwefelverbindungen des Leuchtgases wurden Versuche

mit der bereits erwähnten Kohle, mit Kohle aus Silkstone Seam (I) und mit Cannelkohle (II) ausgeführt; letztere hatte folgende Zusammensetzung:

	I	II
Kohlenstoff	78,81	72,50
Wasserstoff	6,07	6,02
Stickstoff	1,78	1,32
Schwefel	2,42	1,16
Sauerstoff	7,81	11,92
Asche	3,11	7,08

Die Versuche ergaben:

	Gasausbeute aus 100 Kilogrm. Kohle	Schwefel in 100 Kubikm. Gas nicht als Schwefelwasserstoff	Schwefel auf 100 Th. Kohle, welcher im Gas nicht als Schwefelwasserstoff enthalten ist
I	32,39 Kubikm.	101,1 Grm.	0,033
	30,02	84,5	0,025
	26,28	61,2	0,016
	23,33	43,8	0,010
	19,33	31,8	0,006
II	31,19	92,7	0,029
	21,08	61,8	0,013
III	28,00	72,6	0,020
	27,46	54,9	0,015
	21,89	46,5	0,010
	19,86	47,5	0,009

Die Schwefelverbindungen, welche nicht Schwefelwasserstoff sind, nehmen also mit steigender Temperatur zu. — Die Ammoniakausbeute steigt anfangs mit der Temperatur, fällt dann aber wieder bei den höchsten Hitzegraden; 100 Kilogrm. Kohle gaben:

Leuchtgas	Ammoniak
32,6 Kubikm.	0,33 Kilogrm.
28,3	0,35
26,3	0,34
20,9	0,29

Naphtalin ist nach L. Bremond[1]) nicht als solches im Gase vorhanden, sondern bildet sich erst in den Leitungen.

Zur Herstellung von Leuchtgas aus Theer mischt W. Bäcker (D. R. P. Nr. 43 096) den Theer mit gleichen Mengen fein gepulverten Koksabfällen und bringt die Mischung in Gasretorten. Zurück bleibt fester Koks, das gebildete Leuchtgas scheidet in den Kühlern noch erhebliche Mengen Theer ab, welcher abermals zur Vergasung in die Retorten kommt (J. 1887. 110).

Nach ferneren Mittheilungen desselben[2]) werden zu dieser Theervergasung innen gut glasirte Scharmotteretorten genommen. Es ist vortheilhaft, die Retorten an jedem Ende mit einem Kopfe zu versehen; die

1) Journ. de gaz et de l'electricité; Gastechn. 9 S. 157.
2) Gastechn. 10 S. 27.

vordere Oeffnung dient dann zum Füllen und Reinigen der Retorte, die hintere zur Ableitung des Gases und zum Reinigen des Abfallrohres. Es ist wesentlich, dass der Koks feingemahlen wird, was am besten auf einem Kollergange geschieht. Bäcker verwendet neuerdings ein Gemisch aus gleichen Theilen Theer, Koksmehl und Sägespänen; diese Stoffe sollen gut getrocknet sein. Die Retortenkopfdichtung besteht aus einer Asbestschnur und einem Kitt, welcher besteht aus:

2	Th.	trockenem Lehm	trocken verrieben und in mit Wasser aufgelöstem Eisenvitriol angerührt.
2	„	weissem Thon	
2	„	rostfreien Feilspänen	
1	„	Braunstein	
0,5	„	Kochsalz	
0,5	„	Borax	

Dieser Kitt widersteht den Einwirkungen des Theeröles, des Wasserdampfes und der Hitze. — Die möglichst grosse Theervorlage liegt hinter dem Ofen auf dem Fussboden. Dieselbe ist durch die Abfallröhren mit den Retorten verbunden, und hat an einem Ende eine mit Verschlussdeckel versehene Oeffnung zum Reinigen. Auch befindet sich daran in entsprechender Höhe ein 3 Centim. weites schmiedeeisernes Knierohr, um den überschüssigen Theer abzuleiten. Der senkrechte Schenkel dieses Rohres taucht in einen Theertopf, wodurch ein syphonartiger Abschluss hergestellt wird. Die Tauchung der Abfallröhren in der Theervorlage soll mindestens 3 Centim. betragen. Auf der Vorlage befindet sich ferner ein Rohr mit Fülltrichter zum Nachfüllen, ebenfalls bis unter den Theerstand reichend. Der Theercylinder darf nie mit Wasser an- oder nachgefüllt werden, weil derselbe weit über 80° erhitzt ist. Das Wasser würde verdampfen und in Folge dessen Störungen eintreten. Es ist aber auch zu verhüten, dass der Theer im Cylinder so stark erhitzt wird, dass ein Aufsteigen stattfindet, wodurch Explosionen hervorgerufen werden können. Um diese zu vermeiden, lässt man entweder ununterbrochen kalten Theer in den Cylinder fliessen oder kühlt denselben durch einen kleinen Strahl Wasser. Die Rohrverbindung zwischen Theergasofen und der allgemeinen Betriebsleitung ist mit einer Abschlussvorrichtung zu versehen, da beim Reinigen der Theervorlage eine Sperrung stattfinden muss. Während dieser Zeit sind auch die Oeffnungen der Abfallröhren von den Retorten aus mit einem in Lehm gelegten Ziegel zu bedecken, damit keine Explosionen vorkommen können.

Naphtagas aus Erdöl und dessen Rückständen hergestellt schwankt nach L. Jawein und S. Lamansky[1], sehr in seiner Zusammensetzung, was aber nur durch das spec. Gew. festgestellt wurde. Solches von 0,685 spec. Gew. gab bei einem stündlichen Verbrauch von 93 Liter 31 Kerzen, mit 5 Proc. Luft gemischt 25, mit 20 Proc. 15 Kerzen. Gemische von Naphtagas mit Luft sind explosiv, wenn auf 1 Vol. Gas 5,6 bis 17,7 Vol. Luft kommen.

---

1) Dingl. 267 S. 416.

Zur Herstellung von Leuchtgas will J. L. Balfour (Engl. P. 1885. Nr. 12 721) Steinkohlentheerpech mit 20 Th. Kohle gemischt in die Retorten füllen.

Zur Herstellung von Leuchtgas aus Mineralölen empfiehlt J. Macarthur[1]) auf Grund nachfolgender Versuche Dunkelrothglut:

	Dunkelrothglut	Hellrothglut	Hellorangeglut	Luft bei 4° mit Gasolindampf gesättigt
Gasausbeute für 100 Liter Oel in Kubikm.	63,755	74,786	98,468	
Gasausbeute für 100 Kilogrm. Oel in Kubikm.	73,427	87,318	117,795	
Spec. Gewicht des Gases, Luft = 1 . . .	0,69	0,56	0,50	
Leuchtkraft in Kerzen	50—60	40	20—25	25
100 Vol. Gas liefern bei der Verbrennung Vol. Kohlensäure	137,50	103,70	68,60	
Vol.-Proc. schwere Kohlenwasserstoffe, durch Brom absorbirbar	27,90	20,10	6,00	18,70

Gasreinigung. Wirkung der Kohlensäure auf die Leuchtkraft des Kohlengases. Nach J. Sheard[2]) bewirkt je 1 Proc. Kohlensäure im Leuchtgase eine Abnahme der Leuchtkraft um 2,3 Proc. beim Argandbrenner, 5,6 Proc. beim Flachbrenner und 9,9 Proc. beim Bray'schen Brenner.

Die Kalkreinigung zur Beseitigung der Kohlensäure (soweit sie nicht durch das Ammoniakwasser entfernt ist) wird in Deutschland nur noch wenig angewendet, allgemein aber noch in England. Nach Versuchen von G. Frère[3]) werden in den Kalkreinigern zuweilen schwere Kohlenwasserstoffe zurückgehalten, so dass der durch die Beseitigung der Kohlensäure erzielte Gewinn an Leuchtkraft wieder aufgehoben wird.

Gasreinigungsmasse[4]), deren wirksamer Bestandtheil bei der Verwendung in Schwefeleisen übergegangen ist, muss bei der Wiederbelebung genügend feucht gehalten werden, damit sich Eisenhydrat bilden kann. — Der Schwefelwasserstoff bildet mit dem Eisenhydrat des verwendeten Raseneisens Eisensulfhydrat und dieses zerlegt sich unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft in Schwefel und Eisenoxydhydrat. Dieser Vorgang, die Regeneration der Reinigungsmasse genannt, vermag sich mehrmals zu wiederholen, so dass sich der Schwefelgehalt innerhalb gewisser Grenzen anreichern lässt. Aber auch als Schwefelsäure tritt der Schwefel in der Reinigungsmasse auf, in der Regel an Ammoniak und Natron gebunden, als Schwefelcyan in Verbin-

1) Journ. of Gaslight 1888 S. 102.
2) Journ. of Gaslight 50 S. 493.
3) Journ. usin. à gaz 1888 S. 8.
4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1887 S. 1094; 1888 S. 542.

dung mit Ammoniak und Eisen, als Schwefelcyanallyl, Kohlenoxydsulfid u. dgl. Letztere beiden sind mit dem Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich, erstere können, ausgenommen das Schwefelcyaneisen, durch Wasser ausgelaugt werden. Hat man Reinigungsmasse mit diesen zwei Lösungsmitteln bis zur Erschöpfung behandelt und fügt dann starke Natronlauge hinzu, so entwickelt sich Ammoniak, die vorher schwärzliche oder bläuliche Masse nimmt, beim Erwärmen fast augenblicklich, eine röthlich braune Färbung an, welche nach der völligen Auslaugung und Trocknung des Rückstandes ziemlich genau der des angewendeten Raseneisenerzes entspricht, und in Lösung erhält man Ferrocyannatrium. Wir haben also hier eine der wenigen wasserunlöslichen Ammoniakdoppelverbindungen vor uns, welche sämmtlich durch die Einwirkung von Alkali unter Entweichen von Ammoniak und Abscheidung der andern Basis zersetzt werden. Verwendet man zur Reinigung des Leuchtgases gereinigtes Raseneisenerz oder auch Eisenoxydhydrat, schliesst also von vornherein andere basische Stoffe wie Kalk u. dgl. aus, so kann das entstandene Doppelsalz nur Ammoniak und Eisenoxyd als Basen enthalten. Geht man von den beiden Verbindungen $(NH_4)_{12}(FeCy_6)_3$ und $Fe_4(FeCy_6)_3$ aus, so sind folgende Doppelverbindungen möglich:

1) $(NH_4)_3Fe_3(FeCy_6)_3$, 2) $(NH_4)_6Fe_2(FeCy_6)_3$, 3) $(NH_4)_9Fe(FeCy_6)_3$.

Es verhält sich darin die Menge des Ammoniaks zu derjenigen des Cyans wie:

1) 17 : 156, 2) 34 : 156, 3) 51 : 156,

oder der Ammoniakgehalt der einzelnen Verbindungen beträgt

1) 5,94, 2) 11,91, 3) 17,91 Proc.

Das Ammoniumferrocyanid kommt nicht vor oder ist nur in Spuren in dem wässerigen Auszug nachweisbar, dagegen das Eisenferrocyanid (Berliner Blau) in manchen Massen sicherlich vorhanden. Es ist dies auch ganz erklärlich, wenn man bedenkt, dass sich Eisenoxyd stets im grossen Ueberschuss in den Reinigern dem Cyan darbietet, mit diesem Ferrocyanwasserstoff bildet und dann die entstandene Säure neutralisirt, während das Ammoniak bereits vorher zum grössten Theile aus dem Gase entfernt ist, oder wenigstens sein soll. Je nach der Menge des Ammoniaks also, welche in die Reiniger gelangt, werden die Verbindungen 3, 2, 1 oder sogar Berliner Blau entstehen. Am häufigsten wurde in den aus verschiedenen Gasanstalten bezogenen Reinigungsmassen das Verhältniss 17 NH_3 : 156 Cy gefunden, oft war die Ammoniakmenge noch geringer, was entschieden auf die gleichzeitige Anwesenheit von Berliner Blau hindeutet. Sonst wechselten die Ammoniakmengen zwischen 6 bis 18 Proc., die einzelnen Verbindungen waren also nebeneinander vorhanden. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass, je unvollkommener die Condensationseinrichtungen einer Gasanstalt beschaffen sind, desto höher wird der gefundene Ammoniakgehalt sein. Würde nur Berlinerblau auftreten, so wäre die Condensation bez. Ammoniakabscheidung vollkommen. — Es ist nun leider nicht möglich, die genannten Verbindungen aus der Reinigungsmasse zu isoliren, da es bisher nicht gelungen

ist, ein Lösungsmittel für dieselben ausfindig zu machen, ebensowenig, wenn sie zusammen vorkommen, dieselben zu trennen, da sie sich den einzelnen Stoffen gegenüber völlig gleich verhalten und sich auch nicht krystallisationsfähig erweisen. Dass aber thatsächlich die genannten Doppelverbindungen vorliegen, geht aus Versuchen, welche mit reinem Eisenoxydhydrat gemacht worden sind, hervor und durch die bei Zusatz von Alkali fast augenblickliche Farbenänderung, welche eben durch die Abscheidung von Eisenoxydhydrat hervorgerufen wird. — Auch bei der Bindung des Sulfocyans tritt eine ähnliche Erscheinung auf; kommt genügend Ammoniak in die Reiniger herüber, so bildet sich das wasserlösliche Ammoniaksalz, ist dies nicht der Fall, so entsteht Eisensulfocyanür, welches durch ein Alkali leicht in ein wasserlösliches Salz verwandelt werden kann. Die Bildung von Doppelsalzen ist hier ausgeschlossen. — Der Gehalt an Ferrocyan und Schwefel ist natürlich in erster Linie von dem ganzen Gaswerksbetrieb und der Zusammensetzung der entgasten Steinkohle abhängig, dann spielt aber der Gehalt des Raseneisenerzes an Eisenoxyd die Hauptrolle. Es ist selbstverständlich, dass, je mehr davon vorhanden ist, auch um so mehr Schwefelwasserstoff aufgenommen und die Reinigungsmasse um so öfter regenerirt werden kann. Dass die Fähigkeit der Schwefelaufnahme mit der Zeit vermindert wird, ja endlich ganz aufhören muss, ist leicht verständlich, da die abgeschiedenen Schwefelkrystalle die einzelnen Eisenoxydtheilchen umhüllen und eine weitere Berührung derselben mit Schwefelwasserstoff verhindern. Es lässt sich aber auch aus verhältnissmässig schwefelarmem Gase eine gehaltreiche Reinigungsmasse gewinnen, der Process bedarf nur längerer Zeit. Es muss aber, wenn die Masse einen Minimalgehalt an verwerthbaren Stoffen, der ihre Verarbeitung überhaupt ermöglicht, enthalten soll, besonders darauf Bedacht genommen werden, dass das verwendete Raseneisenerz nicht durch indifferente Körper wie Sägespäne, Kokskiein u. dgl. verdünnt wird, wodurch sich der Gehalt an verwerthbaren Stoffen bis auf die Hälfte und noch weiter vermindert. Es mag ja vielfach der Fall sein, dass die Gasanstalten einen Zusatz von Sägespänen u. dgl. zu machen gezwungen sind, um den Widerstand für das durchstreichende Gas zu verringern; auf der anderen Seite sind aber wieder durch Handhabung geringerer Materialmengen und den höheren Werth des gewonnenen Produktes bei Verwendung des reinen Erzes zweckmässigere Einrichtungen wohl angezeigt. Häufig findet man auch Reinigungsmassen, welche wasserlösliche Verbindungen gar nicht mehr enthalten, die letzteren sind durch Lagern im Freien vom Regen ausgewaschen und so verloren gegangen; solche Auslaugung ist möglichst zu verhüten.

Zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Leuchtgas, Generatorgasen oder Hochofengasen soll nach Knublauch (D. R. P. Nr. 41 930) das Gas durch eine Flüssigkeit (nicht eine feste Masse) geleitet werden, welche Alkali, alkalische Erden oder Magnesia neben Eisen, Oxyden oder Hydraten desselben gelöst oder vertheilt enthält. Hier soll die Ausbeute deshalb so bedeutend sein, weil das Cyan

überall mit Eisen- und Alkalimolekülen gleichzeitig zusammentrifft, was bei festen Massen nur in sehr geringem Maasse der Fall ist, nämlich nur an der im Vergleich zu der ganzen Masse geringen Berührungsfläche der Eisenalkalitheilchen, und das wiederum nur so weit, als die Oberfläche der Theilchen nicht schon von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff angegriffen ist. Hat die Einwirkung der Gase auf die feste Masse aber einmal stattgefunden, so hört jede weitere Zersetzung auf, da Cyan oder Blausäure gebildetes Schwefeleisen oder kohlensaures Alkali nicht zersetzen, während bei Verwendung von Flüssigkeit das gebildete Doppelcyanür in Lösung geht und immer wieder neue Zersetzung stattfindet, während nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff mit gelöst werden. Beim Durchleiten von cyanhaltigen Gasen, selbst mit sehr grossen Ueberschüssen an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durch eine Flüssigkeit, welche gleichzeitig Alkali- und Eisenverbindungen enthalten, bildet das Cyan so lebhaft Ferrocyansalz, dass die Affinität der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs gegenüber dem Cyan so geschwächt wird, dass nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoff (Kohlensäure) gelöst werden.

Die Entfernung des Ammoniaks aus dem Leuchtgase durch Superphosphat bewährt sich nach Ries [1]) auf der Münchener Gasanstalt. Das aus der Condensation in die Superphosphatreinigung gelangende Gas führt ungefähr 30 Proc. des bei der Destillation der Steinkohle erzeugten Ammoniaks mit sich und ist zur Aufnahme dieser Ammoniakmengen aus 20000 Kubikm. Gas etwa 1 Kubikm. Superphosphat mit 18 bis 19 Proc. löslicher Phosphorsäure nothwendig. Das Superphosphat, das, um es möglichst vollständig auszunutzen, durchschnittlich zweimal in den Apparaten zur Verwendung kommt, enthält im angereicherten Zustande 7 bis 8 Proc. Stickstoff. Ist dieser Gehalt an Stickstoff erreicht, so wird derselbe unter Berechnung des Stickstoffwerthes wieder an die chemische Fabrik versendet, von welcher das Superphosphat bezogen wurde. (J. 1882. 281.)

Gasreinigung. J. Hood und G. Salamon [2]) empfehlen Weldonschlamm zum Reinigen von Leuchtgas an Stelle von Eisenoxydhydrat. Der Schlamm soll zunächst mit Wasser gewaschen und dadurch das in demselben befindliche Chlorkalium entfernt werden. Schlamm der folgenden Zusammensetzung eignete sich gut zum Gasreinigen:

MnO_2	28 Proc.
MnO	9
CaO	11
$CaCl_2$	3
H_2O	46
Unlösl.	3

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1887.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 5.

Schwefelwasserstoff wird von dem lufttrockenen Weldonschlamm begierig aufgenommen. Die Reaction ist sehr stark, die Temperatur steigt bedeutend. Ist der Schlamm gesättigt, so genügt es, denselben der Luft auszusetzen, um ihn wieder zu beleben. Es wird Wärme frei, Schwefel scheidet sich aus, und die Manganoxyde bilden sich wieder. Im Grossen mischt man dem zu reinigenden Gase etwas Luft zu und regenerirt den Schlamm fortwährend. Mit Kohlensäure gesättigter Weldonschlamm nimmt Schwefelwasserstoff in gleicher Weise auf. Gleiche Mengen der besten Raseneisenerze und von lufttrockenem Weldonschlamm wurden unter gleichen Bedingungen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, wieder belebt u. s. w., 5 mal hintereinander. Die Analyse ergab: 100 Th. Eisenerz (35 Proc. Fe_2O_3) hatten 27 Th. Schwefel aufgenommen, während 100 Th. Weldonschlamm (28 Proc. MnO_2) 61 Th. Schwefel enthielten. — Während ausserdem die Eisenerze schon nach den ersten Wiederbelebungen an Absorptionskraft verlieren und nach der 12. Wiederbelebung nur etwa 50 Proc. ihres Gewichts an Schwefel aufnehmen, ist dies beim Weldonschlamm bedeutend günstiger, wie aus den folgenden Zusammenstellungen hervorgeht.

	Schwefelgehalt I	Schwefelgehalt II
1. Belebung . .	25	19
2. „ . .	43	37
3. „ . .	53	42
4. „ . .	58	45
5. „ . .	66	57
6. „ . .	70	60

Schwefel I ist durch Säure abgeschieden und ist der Gesammtschwefel, während II, durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen, den freien Schwefel angibt. — Die Gewichtszunahme des Weldonschlammes beträgt nach der

1. Schwefelung:	16 Proc.
2. „	30
3. „	36
4. „	38
5. „	49
6. „	52

Die Entfernung der Kohlensäure der zusammengesetzten Schwefelverbindungen u. dgl. aus dem Gas durch Weldonschlamm soll 25 Proc. vollständiger sein, als durch die gleiche Menge Raseneisenerze. Im Grossen soll das Gas zunächst durch eine Kammer geleitet werden, welche mit Schlamm gefüllt ist, der die grössten Schwefelmengen enthält, um Schwefelkohlenstoff und die zusammengesetzten Schwefelverbindungen zu entfernen. Man kann die erste Kammer auch halb mit gebrauchtem und halb mit frischem Schlamm füllen. — Ist der Schlamm nach und nach so mit Schwefel beladen, dass derselbe nicht mehr zur Gasreinigung benutzt werden kann, so soll er zur Erzeugung von Schwefligsäure in Schwefelsäurefabriken vortheilhaft den Schwefelkies

ersetzen. 100 Th. desselben ergaben nach dem Rösten 75 Th. mit der Zusammensetzung:

MnO_2	15 Proc.
MnO	31
CaO	15
SO_3	23
$CaCl_2$	1
Unlösl.	14

Diese Masse lässt sich nach dem Behandeln mit Salzsäure und späterem Oxydiren wieder in Weldonschlamm zurückführen.

S. Penny[1]), welcher die Reinigung des Gases mit Eisenoxyden und das Wiederbeleben derselben durch Zuleiten von Luft in einer geschlossenen Kammer vornimmt, gibt die hierzu erforderliche Luftmenge auf 2,7 Proc. des gereinigten Gases an. Durch eine Kammer von etwa 5 Kubikm., welche 2 Schichten Eisenoxyd mit 48 Proc. Schwefel enthielt, wurden 4 580 000 Kubikm. Gas während 7 Monate mit 84 560 Kubikm. Luft hindurchgeleitet. Das Eisenoxyd enthielt nun 68 Proc. Schwefel und 5,5 Proc. Feuchtigkeit. Die Temperatur in den Reinigungsgefässen soll 15 bis 20° (°F?) höher sein als die des zu reinigenden Gases. Beim Zumischen von 2,7 Proc. Luft hatte das Gas beim Eintritt in den Reiniger 15, beim Austritt 15,5 Kerzen Leuchtkraft.

Zur Reinigung von Leuchtgas wird dasselbe nach W. A. M. Valon und Brin's Oxygen Company (D. R. P. Nr. 45 439) mit Sauerstoff gemischt durch Kalk oder ätzende Alkalien geleitet; bei einem Schwefelgehalt von 6 bis 7 Grm. in 2 bis 3 Kubikm. Leuchtgas genügt 0,1 Vol.-Proc. Das Calciumhydrat absorbirt aus dem Leuchtgas den Schwefelwasserstoff und wandelt sich in Calciumsulfid um, welches nun seinerseits auf die übrigen geschwefelten Verunreinigungen des Leuchtgases wirkt. Das gebildete Calciumsulfid, sowie die ausserdem entstehenden geschwefelten Calciumverbindungen werden von dem in das Leuchtgas eingeführten Sauerstoffgas oxydirt und zum grössten Theil durch Rückverwandlung in Calciumhydrat regenerirt, wobei sich der Schwefel hauptsächlich als freier Schwefel ausscheidet. Das gebildete Calciumhydrat bindet gleichzeitig die vorhandene Kohlensäure und bildet damit Calciumcarbonat. — Die erschöpfte Reinigungsmasse besteht hauptsächlich aus dem Carbonat des angewendeten Alkalis, aus freiem Schwefel und aus geschwefelten Alkaliverbindungen. Der Schwefel wird in bekannter Weise aus der Masse gewonnen und dieselbe dann in bekannter Weise wieder kaustificirt. Mit Hülfe der beschriebenen Reinigung werden aus dem Leuchtgas der Schwefelwasserstoff bezw. andere geschwefelte Verbindungen und die Kohlensäure gleichzeitig vollständig oder doch annähernd vollständig entfernt.

1) Journ. of Gaslight 1887 S. 750.

Nach weiteren Mittheilungen von Valon[1]) enthielt das in die Reiniger eintretende Leuchtgas in 100 Kubikm. 1419 Grm. Schwefelwasserstoff. Bei Verwendung von Eisenoxyd und Zusatz von 0,6 Vol.-Proc. Sauerstoff wurde der Schwefelwasserstoff völlig entfernt, die Leuchtkraft des Gases etwas erhöht, während bei Anwendung von Luft die Leuchtkraft etwas verschlechtert wurde. Die Temperatur im ersten Reiniger war 4 bis 6° höher, als die des eintretenden Gases. Bei Verwendung von Kalk im Reiniger ergaben sich folgende Halte an Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in 100 Kubikm. Gas:

Eingang	1418,5	Grm. Schwefelwasserstoff	1,26	Proc. Kohlensäure,
Erste Lage	1372,8	„ „	1,09	„ „
Zweite Lage	960,9	„ „	0,79	„ „
Dritte Lage	457,6	„ „	0,39	„ „
Vierte Lage	114,4	„ „	Spur	„

Bei grossen und mittleren Gasanstalten schwankt die Menge des zur Gasreinigung verbrauchten Kalks — in Verbindung mit Eisenoxyd oder anderen dasselbe ersetzenden Stoffen — zwischen 0,89 und 1,48 Kubikm. auf 10 000 Kubikm. Gas. Bei den Versuchen mit Kalk allein, unter Anwendung von Sauerstoff, und bei einem Gehalt von 1418,5 Grm. Schwefelwasserstoff in 100 Kubikm. Gas am Eingang in den ersten Reiniger genügten 0,54 Kubikm. Kalk auf 10 000 Kubikm. Gas, wobei die Schwefelbestandtheile auf 13,7 bis 18,3 Grm. in 100 Kubikm. sanken und die Leuchtkraft zugleich auf 16,5 Kerzen stieg. Die Temperatur wurde täglich mehrmals gemessen und folgende Zahlen gefunden:

	Lufttemperatur	Eingang	Reiniger Nr. 1	Reiniger Nr. 2	Ausgang
Höchste Temperatur	20,0°	10,4°	26,1°	18,9°	11,7°
Niedrigste Temperatur	0	4,4°	7,8°	3,9°	1,7°
Mittlere Temperatur	10,4°	6,7°	17,4°	10,4°	6,4°

Die Versuche wurden fortgesetzt mit der halben nothwendigen Menge Sauerstoff in den Kästen No. 2 und 3 mit dem erwarteten Resultat, dass der Schwefel aus einem Reiniger in den andern zu wandern begann. Am Eintritt waren 1418,5 Grm. Schwefelwasserstoff in 100 Kubikm. Gas, der Gehalt wuchs aber in der zweiten und dritten Lage Kalk auf 1830,4 bez. 2288 Grm. Zum Vergleich wurde, wie bei der Eisenoxydmasse, der Sauerstoff durch 1,25 Vol.-Proc. Luft ersetzt. Die Leuchtkraft sank auf 14,05 Kerzen, die Schwefelbestandtheile im Gas stiegen auf 43,5 Grm. in 100 Kubikm., ferner wurde mehr als 3 Mal grösserer Raum gebraucht und es war auch da noch unmöglich, die Kohlensäure vollständig zu entfernen.

T. Newbigging bemerkt dazu, dass sich zuerst $Ca_2(SH)_2$ bilde, dann durch Sauerstoff:



$$Ca(SH)_2 + O = CaSH.OH + S,$$

1) Vortrag im Gas-Institute, London; Gastechniker 1888 S. 220; Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 820.

welche neue Verbindung den Schwefelkohlenstoff unter Ausscheidung von Schwefel aufnehme. — G. Anderson verwendet seit 20 Jahren Kalk allein zur Reinigung und bringt damit die Schwefelbestandtheile bis auf 34 bis 36 Grm. in 100 Kubikm. herunter. — F. Livesey bemerkt, dass Valon bei seinen Reinigungsversuchen in 3 Reinigern je 1,85 Quadratm. Fläche auf die Tonne entgaster Kohlen habe, während er selbst auf den Werken der South Metropolitan Company nur 0,37 Quadratm., ja nur 0,28 Quadratm. in manchen Fällen zur Verfügung habe. Mit solch grosser Fläche, wie bei Valon's Versuchen, könne er ohne Sauerstoff die Schwefelbestandtheile ebenso verringern und Schwefelwasserstoff mit Leichtigkeit entfernen. Bezüglich der angegebenen Zunahme an Leuchtkraft halte er eine grössere Zahl von Versuchen für nothwendig, um dies sicher festzustellen, da die Angaben mittels der üblichen Lichtmessapparate zu sehr schwanken. — R. Ogden (Blackburn) gibt an, dass die Gasgesellschaft zu Blackburn versuchsweise 4 Monate mit Brin's Verfahren gearbeitet habe mit über 113 000 Kubikm. Gas bei Reinigern von 0,55 Quadratm. für die Tonne Kohle. Die Wärme innerhalb des Reinigers war genau dieselbe, wie ausserhalb; an der Masse war bezüglich der Farbe keine Veränderung zu sehen; die Leuchtkraft des Gases war wirklich etwas gestiegen. — Humphrys (Salisbury) bemerkt, er habe Versuche angestellt mit Luftzusatz zum Gase; die letzten 4 bis 5 Wochen sei er im Stande gewesen, den ersten Reiniger immer zugleich zu regeneriren. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Gases betrug nach demselben noch 11 Grm. in 100 Kubikm. und konnte dieser Rest leicht noch entfernt werden. Luft wurde hiebei 1,5 Proc. zugesetzt; weiter wurde etwas Luft unabsichtlich durch den Exhaustor eingesaugt, zusammen 2 Proc., welche vollständig genügten. Bei seinem Gas von 15 bis $15^1/_2$ Kerzen konnte er durch den Luftzusatz eine Verringerung der Leuchtkraft nicht finden.

Thorp berichtet über Versuche, welche er in Gemeinschaft mit Frankland anstellte über die Einwirkung verschiedener Gase auf die Leuchtkraft schwerer Kohlenwasserstoffe. Sie arbeiteten mit Benzol, welches von verschiedenen Gasarten aufgenommen wurde, und zwar von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Grubengas; stets wurde die gleiche Temperatur bei der Sättigung der Gase mit Benzoldämpfen eingehalten. 1 Kubikfuss (28,3 Liter) Benzoldampf mit Wasserstoff verdünnt gab in einem Fall 69,71 Kerzen, mit Kohlenoxyd in gleichem Maass vermischt dagegen 73,38 Kerzen, und mit Grubengas 92,4 Kerzen, in einem andern Versuch 93,94 Kerzen. Mit letzterem wurden also bei derselben Menge Benzol etwa 30 Proc. mehr Leuchtkraft erlangt als beim Verdünnen mit Wasserstoff. Es ist ausser Zweifel, dass die viel höhere Temperatur der Grubengasflamme die höhere Lichtwirkung hervorruft gegenüber der Wasserstoffflamme; die glühenden Theilchen werden bei ersterem auf eine höhere Temperatur gebracht und dadurch grössere Leuchtkraft erzielt. Die Versuche wurden bestätigt durch Frankland jr., welcher fand, dass die Mischungen von Aethylen sowohl mit

verbrennlichen Gasen als auch mit Kohlensäure, Stickstoff, Wasserdampf und Luft eine niedrigere Leuchtkraft besitzen als Aethylen allein. Bei Zusatz von Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf in jedem Verhältniss wird die wirkliche Leuchtkraft des Aethylens verringert, bei Luft dagegen bleibt dieselbe gleich, bis das Volumen der zugesetzten Luft etwa 50 Proc. erreicht. Mischungen von Aethylen mit Sauerstoff, genügend um ein explosives Gasgemisch zu erzeugen, besitzen eine grössere Leuchtkraft als Aethylen allein, die wirkliche Leuchtkraft des Aethylens wurde vergrössert. Die verringernde Wirkung der Kohlensäure, des Stickstoffs und des Wasserdampfs ist theilweise durch Verdünnung des Gases und theilweise durch Abkühlung der Flamme hervorgebracht, wie sie eben indifferente Gase bedingen. Die Abkühlung ist proportional der specifischen Wärme des Gases; in dem Fall der Kohlensäure- und Wasserdampfzumischung ist sie noch vermehrt durch den Wärmeverbrauch, welcher für Zerlegung des Wasserdampfes bez. zur Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd aufgewandt wird. Von den vier Verdünnungsmitteln Kohlensäure, Stickstoff, Wasserdampf und atmosphärische Luft ist Kohlensäure das am stärksten, Luft das am schwächsten auf die Leuchtkraft einwirkende Gas. Stickstoff und atmosphärische Luft kommen einander in ihrer Wirkung um so näher, je mehr die Entleuchtung durch den Zusatz vorgeschritten ist. Die Ursache davon ist, dass die Gegenwart von Sauerstoff in kleinen Mengen in der Flamme die Temperatur derselben erhöht; wenn der Gehalt an Sauerstoff nur klein genug war, um diese Temperaturerhöhung zu bewirken, ohne die glühenden Theilchen zu rasch zu verbrennen, so ist es möglich, diese Theilchen auf einen höheren Hitzegrad und also grössere Leuchtkraft zu bringen. Beim Beimischen von Luft, wie von viel Stickstoff muss derselbe auf die Temperatur der Flamme erhitzt werden, nimmt folglich Wärme hinweg und erniedrigt die Temperatur der Flamme wie die Leuchtkraft derselben. Thorp's und Frankland's Versuche zeigen, dass die Zumischung von Sauerstoff in kleinen Mengen die Leuchtkraft des Gases merklich vergrössert habe, während der Zusatz derselben kleinen Menge Stickstoff die Lichtstärke herabsetze. Als Beispiel gibt Thorp an, dass 2 Proc. Wasserdampf die Leuchtkraft von reinem Aethylen um 3,5 Proc. herabsetze; 1 Proc. Stickstoff setzte die Leuchtkraft um 1 Proc. herunter.

Zur Reinigung von Leuchtgas wird es nach C. Estcourt und H. Veevess (Engl. P. 1888. Nr. 15 007) mit Schwefligsäure gemengt, dann gewaschen.

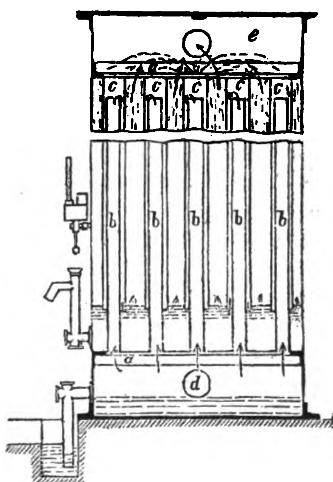
Eine Filterpresse mit Kälterahmen soll nach H. Langen (*D. R. P. Nr. 42 342) dazu dienen, aus Leuchtgas Theer- und Ammoniakwasser abzuscheiden, so wie aus flüssigen Kohlenwasserstoffen Paraffin auszuscheiden.

Beim Gasreiniger von E. Pohl (*D. R. P. Nr. 41 572) wird das Gas durch ununterbrochen niedersinkende Reinigungsmasse geführt [1]).

1) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1888 S. *21.

Bei dem Röhrenwascher von H. Langen (*D. R. P. Nr. 42 903) befinden sich in einem geschlossenen Behälter die Zwischenböden *a* (Fig. 28) mit den aufsteigenden Röhren *b* und den abwärts gehenden, weiteren Röhren *c*, welche unten in die Sperrflüssigkeit eintauchen. Das Gas tritt bei *d* ein, steigt durch die inneren Röhren in die Höhe, stösst dann gegen den oberen Zwischenboden, um in den Röhren *c* wieder herab zu gehen, wobei es mit der Sperrflüssigkeit in Berührung kommt. Das so gewaschene Gas steigt nunmehr zwischen den äusseren Röhren aufwärts, wird dabei von einem Wasserregen getroffen und gelangt endlich durch den oberen, fein durchlöcherten Boden in den Raum *e*, von wo aus es weiter geleitet wird.

Fig. 28.



Untersuchungsverfahren. Da der Werth einer Gasreinigungsmasse von der Schwefelmenge abhängt, welche durch dieselbe aufgenommen wird, so bestimmt J. T. Sheard[1]) von dem verwendeten Raseneisenerze zunächst den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen im Wasserbade und setzt dann die getrocknete Probe für einige Stunden einer feuchten Atmosphäre aus. Ein Uförmig gebogenes Glasrohr wird nun halb mit dem Eisenoxyd und halb mit Chlorcalcium gefüllt. Nachdem nun Kohlengas oder Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet ist, wobei darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass beide getrocknet sind, ermittelt man aus der Gewichtszunahme die Menge von Schwefelwasserstoff, welche aufgenommen wurde.

Zur Bestimmung von Cyanverbindungen in Gasreinigungsmasse empfiehlt Leschhorn[2]) folgendes Verfahren, welches auf der Beobachtung beruht, dass Ferrocyanzink-Kalium durch wenig Kalilauge zersetzt, dass sogar Blutlaugensalz auf Zusatz von Zinkoxydhydrat theilweise in Ferrocyanzink-Kalium und freie Kalilauge umgewandelt wird. — Man bereitet sich eine genau neutrale Zink-Kaliumsulfatlösung, welche zweckmässig überschüssiges Kaliumsulfat enthält, indem man Zinkvitriol und Kaliumsulfat zusammen auflöst, dann mit Kalilauge bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages versetzt. Die filtrirte Lösung wird dann mit Wasser soweit verdünnt, dass 1 Kubikcentim. derselben bei der Titration 0,02 Grm. Blutlaugensalz entsprechen;

1) Journ. of Gaslight 1887 S. 749.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 878.

dabei wird genau so verfahren, wie bei der Titration selbst. Ferner bereitet man sich eine Fällung von Zinkoxydhydrat derart, dass man sehr verdünnte Kalilauge mit Chlorbaryum oder auch Barythydrat versetzt, bis keine Fällung von kohlensaurem Baryt mehr entsteht. Zu dieser filtrirten Lösung gibt man etwas Phenolphtaleïn, erhitzt und rührt so lange verdünnte Zinkvitriollösung ein, bis nur noch eine sehr schwache Rosafärbung bestehen bleibt. Man lässt dann absitzen, zieht die Lösung vom Niederschlag ab und gibt dafür eine entsprechende Menge reines Wasser hinzu, so dass die Fällung die genügende Dünnflüssigkeit beibehält. Dieses Reagens verwahrt man in verschlossener Flasche und schüttelt es vor jedesmaligem Gebrauche auf. — Hat man zur Untersuchung Gasreinigungsmasse, so kann man zur Auslaugung dieser dasselbe Verfahren anwenden, wie es oben beschrieben ist. Bequemer ist es jedoch, wenn 10 Grm. pulverisirte Masse mit der nöthigen Menge Natronlauge und der entsprechenden Menge Wasser in einem 100 Kubikcentim.-Kolben auf dem Wasserbad mässig erwärmt werden, unter anhaltendem Schütteln. Nach einer Viertelstunde kühlt man rasch auf gewöhnliche Temperatur ab, füllt bis zur Marke vollständig auf und mischt. 10 Grm. Masse nehmen in Wasser einen Raum von 6 Kubikcentim. ein; 47 Kubikcentim. der Lösung, also 5 Grm. Reinigungsmasse entsprechend, werden in eine Bürette filtrirt und dann in eine Porzellanschale gebracht. Um nun das vorhandene Ammoniak zu entfernen, welches bei der Titration in Gegenwart von Phenolphtaleïn störend wirken würde, setzt man zunächst etwas Phenolphtaleïn, dann wenige Tropfen Kalkmilch zu und erhitzt rasch über freiem Feuer unter Umrühren, bis mit Lackmuspapier kein entweichendes Ammoniak mehr nachzuweisen ist. Alsdann muss die Lösung noch stark roth gefärbt sein, andernfalls ist weiter mit Kalkmilch zu erhitzen. Die Lösung verdünnt man nun wieder auf das ursprüngliche Volum und setzt dann verdünnte Salzsäure zu, bis die Rothfärbung verschwunden ist. Tritt dabei Geruch von Schwefelwasserstoff auf, so gibt man noch etwas Schwefligsäure zu. Die gelb gefärbte und durch Ausscheidung von Schwefel und theerigen Stoffen getrübte Flüssigkeit wird dann mässig erwärmt, muss aber dann gleich mit Sodalösung versetzt werden, bevor Blaufärbung eintritt. Man gibt also zunächst einige Tropfen Sodalösung zu, wobei Rothfärbung eintritt, welche aber nach einigen Sekunden wieder verschwindet; dann erhitzt man stärker und fällt durch Zusatz von Sodalösung bis zur bleibenden Rothfärbung den Kalk aus der Lösung vollständig aus. Die Lösung ist nun gereinigt, lässt sich sehr rasch filtriren und leicht auswaschen; das sind die Vortheile der Anwendung von Kalkmilch statt Natron- oder Kalilauge zum Austreiben des Ammoniak. Die filtrirte Lösung braucht jetzt nur noch mit sehr verdünnter Salzsäure genau neutral gemacht zu werden (bis zur gerade noch sichtbaren Rosafärbung) und ist dann zur eigentlichen Titration vorbereitet. — Die eigentliche Titration wird nun in der folgenden Weise ausgeführt. Zunächst setzt man zur Lösung in einer Porzellanschale so viel der Zinkoxydhydratfällung, dass starke

Rothfärbung eintritt, dann wird ziemlich stark erhitzt, aber nicht bis zum Kochen, und nun von der hergestellten Zinklösung aus einer Bürette eingerührt. Geschieht dieser Zusatz langsam, tropfenweise, so bleibt die Rothfärbung der Lösung fast bis zum Ende der Reaction dauernd erhalten; setzt man aber die Zinklösung rascher zu, so tritt häufig Entfärbung ein, bevor die Fällung eine vollständige ist, aber bei Unterbrechung der Titration und Umrühren (unter fortwährendem Erhitzen) erscheint sofort die rothe Farbe wieder und man kann dadurch nicht irregeführt werden, um so weniger, als der Anfänger sich durch Tüpfeln auf Filtrirpapier jederzeit überzeugen kann, ob die Reaction zu Ende ist oder nicht. Gegen Schluss der Titration muss man immer tropfenweise die Zinklösung zugeben, so langsam, dass in der Zwischenzeit die vorher verschwundene oder doch sehr schwache Rothfärbung wieder deutlich vorhanden ist, wenn der nächste Tropfen zugesetzt wird. Bei diesem Verfahren ist dann der nach beendigter Fällung durch einen einzigen Tropfen Zinklösung bewirkte Umschlag der Färbung von Rosa in ein bläuliches Weiss so auffallend, dass man gar nicht im Zweifel darüber sein kann, ob die Titration als beendet anzusehen ist oder nicht. Durch Zusatz von noch wenig Zinkoxydhydrat, womit keine Rothfärbung eintreten darf, kann man sich dann bei den ersten Analysen leicht von der genauen Neutralität der Zinklösung überzeugen, welche ja streng genommen nicht einmal nothwendig ist, weil in Folge des Zusatzes von Zinkoxydhydrat letzteres gegen Säure immer vorwiegt. Auf keinen Fall dürfte jedoch so viel freie Säure in der verwendeten Zinklösung enthalten sein, dass dadurch das zugesetzte Zinkoxydhydrat neutralisirt und also Entfärbung der zu titrirenden Lösung vor der vollständigen Fällung eintreten würde. — Ist die Titration beendet, so tritt allerdings nach einiger Zeit bei fortgesetztem Erhitzen wieder schwache Rothfärbung ein, aber so langsam, dass die Röthung nicht irreführen kann.

Die chemisch-technische Betriebsaufsicht in den Münchener Gasanstalten bespricht E. Schilling[1]). Die täglichen Untersuchungen umfassen die Prüfung des Stadtgases in Bezug auf seine Leuchtkraft, seinen Gehalt an Kohlensäure und Ammoniak, sowie die Feststellung der vollständigen Abwesenheit von Schwefelwasserstoff. Ebenso gehört hierzu auch die Anmerkung der Temperaturen des Gases in den Condensationsapparaten. Diese Messungen, welche täglich wiederholt vom Werkmeister ausgeführt werden, geben das Mittel an die Hand, etwa vorkommende Unregelmässigkeiten und unzulässige Aenderungen in der Zusammensetzung des Gases sofort erkennen, und dementsprechend Abhülfe zu treffen. — Die zeitweilig wiederkehrenden Untersuchungen erstrecken sich zunächst auf die Untersuchung der Oefen. Während die technischen Bemerkungen über die Oefen, ihre Betriebsdauer, die Zahl der nöthig werdenden Ausbesserungen u. dgl. in

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 481.

einem eigenen Buch zusammengestellt werden, haben besondere Versuche und Aufschreibungen den Zweck, die Oefen in Bezug auf Brennstoffverbrauch, Art der Verbrennung, Temperatur, Schieberstellungen und Zugverhältnisse zu controliren. Die Ergebnisse werden in Tabellen zusammengestellt und sollen ein übersichtliches Bild über den Gang der Oefen geben. Ausserdem lassen sich durch Vergleichung der verschiedenen so erhaltenen Resultate untereinander allgemeine Beziehungen für den Betrieb der Oefen ermitteln. — Den zweiten Haupttheil derartiger Controlbestimmungen bildet die allgemeine chemische Aufsicht, welche sich erstreckt auf die Untersuchung der Kohlen, des Koks, des Stadtgases, der Reinigung, des Gaswassers und des Dampfkesselbetriebs. Hierbei sind obige Gegenstände nur soweit in Betracht gezogen, als sie sich einer regelmässigen Aufsicht unterziehen lassen. Die ersten drei Stoffe werden regelmässig und soweit dies möglich, auf alle ihre Bestandtheile untersucht; so ist bei Kohle und Koks ihre elementare Zusammensetzung, ihr Stickstoff- und Schwefelgehalt, der Feuchtigkeits- und Aschengehalt, die Zusammensetzung der Kohlensubstanz u. s. w. in Betracht gezogen worden. Bei der Reinigung wird nur der Ammoniakgehalt im Gase vor und nach der Superphosphatreinigung, der Stickstoffgehalt der angereicherten Masse und in der Eisenreinigung der Schwefelwasserstoffgehalt im Gas vor und dessen Abwesenheit nach derselben festgestellt. Bei dem Gaswasser erstrecken sich die Untersuchungen auf specifisches Gewicht, Ammoniakgehalt des Gaswassers (gesammter und flüchtiger Theil), sowie auf Untersuchung des daraus producirten schwefelsauren Ammoniaks. Die Untersuchungen der Dampfkessel beziehen sich in erster Linie auf die Feuerung, durch Bestimmung der Temperatur, sowie der gasanalytischen Zusammensetzung der Rauchgase. Angaben über den Verbrauch an Brennstoff und über die Mengen des verdampften Wassers dienen zur weiteren Beurtheilung der Leitung der Kessel. — Die tägliche Controle des Stadtgases wird vollständig vom Werkmeister ausgeführt und zwar auf folgende Weise: Die Lichtmessungen werden genau nach den durch den Vertrag festgesetzten Normen mindestens zweimal am Tage vorgenommen und der Höchst- und Mindestwerth eingetragen. — Die Ammoniakbestimmungen geschehen in folgender Weise: In einem kleinen Kölbchen befindet sich Zehntel-Normalsäure, in welche ein Glasrohr etwa 1 Centim. tief eintaucht; ein anderes Glasrohr geht nur bis unter den Stöpsel und führt zu einer Experimentiruhr. Die Verbindungen werden mit Glasröhren so hergestellt, dass nirgends Gas mit den Gummischläuchen in Berührung kommen kann. Der Apparat wird Morgens in Gang gesetzt und der Gasdurchfluss so geregelt, dass in der Stunde 100 bis 150 Liter durchstreichen. Wenn 1 Kubikm. durchgegangen ist, wird abgestellt und die Vorlage mit Zehntel-Normallauge zurücktitrirt. Der Ammoniakgehalt wird auf 100 Kubikm. Gas berechnet. — Auf Schwefelwasserstoff wird stündlich mit Bleipapier geprüft. Die Betriebsaufsicht der Oefen erstreckt sich auf Schieberstellung, Brennstoffverbrauch, Wasserverbrauch unter dem Rost, Rauchgasanalyse und Heizgas-

analyse[1]); nur letztere wird vom Chemiker selbst ausgeführt, alle anderen Bestimmungen können vom Werkmeister vorgenommen werden. Bei der Bestimmung des Brennstoffbedarfes erstrecken sich die Wägungen fortlaufend auf die Dauer von mindestens zweimal 24 Stunden. Alle diese Versuche müssen mit einer Kohlen- bez. Kokssorte ausgeführt werden, und ist für München speciell die Saarkohle hierzu ausersehen. Die Retorten waren bereits vor dem Versuche ausschliesslich mit Saarkohle gefüllt und der Generator nur mit dem hieraus gewonnenen Koks beschickt. — Ausserdem wird Saarkohle abgewogen bereit gehalten, welche während der Versuchszeit zur Beschickung der Retorten dient. Ausser diesen Wägungen werden auch die an den Versuchstagen anfallenden Aschenrückstände und der darin noch enthaltene Koks eigens gewogen. Aus den über diese Wägungen gemachten Aufschreibungen, sowie aus den Analysen von Rauch- und Heizgas ergibt sich ein Bild bez. ein Urtheil über den Gang und Betrieb des Ofens. — Die allgemeine chemische Aufsicht wird, soweit sie die ersten drei Punkte: Kohlen, Koks und Stadtgas betrifft, vom Chemiker ausgeführt, und werden nur die Kohlen- und Koksproben nach bestimmten Vorschriften vom Werkmeister während des Betriebes entnommen. Von jeder der zur Verarbeitung gelangenden Kohlensorten ist im Jahre einmal eine Mischprobe zu entnehmen. Es wird von mehreren Waggons trockener Kohlen ein grösserer Posten zur Seite gelegt und dieser in immer kleinere Posten zertheilt. In gleicher Weise werden die von jeder Kohlensorte sich ergebenden Koksproben längere Zeit hindurch gesammelt und ebenfalls zertheilt. Ausserdem wird bei Koks auch eine Probe von der Mischung genommen, wie sie zum Verkaufe gelangt. — Es werden alsdann im Laboratorium zunächst Kohlenstoff und Wasserstoff durch die Elementaranalyse im Verbrennungsofen bestimmt. Der Gesammtschwefelgehalt wird nach Eschka bestimmt, der Stickstoff nach Kjeldahl. Wasser und Asche werden in gewöhnlicher Weise bestimmt. — Der Schwefelgehalt des Gases wird nach Letheby[2]) festgestellt. Die Ammoniakbestimmungen vor und nach der Superphosphatreinigung werden durch Ansaugen eines gemessenen Gasvolums und Titrirung der als Vorlage dienenden und von Gas durchspülten Normalsäure bewerkstelligt. In ähnlicher Weise wird der Schwefelwasserstoff durch eine alkalische Lösung von essigsaurem Blei aufgenommen, das Schwefelblei abfiltrirt und durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom bestimmt.

Der Ammoniakgehalt der angereicherten Superphosphatmasse wird durch Destilliren mit Aetzkalk und Zurücktitriren der nicht gesättigten Normalsäure bestimmt. Zur Betriebsaufsicht der Superphosphatreiniger lässt man von dem austretenden Gase durch 1 Kubikcentim. Normalsäure (mit Rosolsäure) gehen, bis Farbenumschlag erfolgt.

---

1) Vgl. Wagner-Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 13. Aufl. S. 66.

2) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 280.

Chemische Untersuchungen in Gasanstalten erstrecken sich nach H. Bunte[1]) namentlich auf die Kohlen, die Reinigungsmasse (S. 97) und das Gas. Die nachstehende Uebersicht bezieht sich auf Angaben von 160 Gaswerken, welche zusammen im Jahre 1886 (bez. 1886/87) 1 358 948 Tonnen Kohlen destillirten.

Davon sind: Gaskohlen (Steinkohlen)	Schlesische Kohlen	487 674	Tonnen	=	36	Proc.
	Westfälische Kohlen	330 648	„	=	24	„
	Englische Kohlen	198 733	„	=	15	„
	Saarkohlen	134 225	„	=	10	„
	Sächsische Kohlen	113 235	„	=	8	„
	Böhmische Kohlen	16 162	„	=	1	„
		1 280 678	Tonnen	=	94	Proc.
	Zusatzkohlen	78 270	„	=	6	„
		1 358 948	Tonnen	=	100	Proc.

Die Zahl der Steinkohlensorten beträgt im Ganzen 71 und zwar:

Schlesische Kohlen	11	Sorten	in 52	Werken
Westfälische Kohlen	24	„	„ 156	„
Englische Kohlen	16	„	„ 26	„
Saarkohlen	6	„	„ 37	„
Sächsische Kohlen	10	„	„ 36	„
Böhmische Kohlen	4	„	„ 12	„

Im Einzelnen stellen sich die Verhältnisse der deutschen Gaskohlen (unter Ausschluss der Zusatzkohlen zur Aufbesserung der Leuchtkraft) wie folgt:

I. Schlesische (mährische) Kohlen.

		Zahl der Werke	Tonnen
a) Oberschlesien:	Königin Louise	17	263 512
	Florentine	2	10 689
	Mathilde	1	9 750
	Guido	3	8 504
	Orzesche	6	4 670
	Deutschland	1	3 838
b) Niederschlesien:	Glückhilfgrube bei Hermsdorf	14	128 682
	Friedenshoffnung	1	3 000
	Weissenstein	1	915
c) Ostrau-Karwiner Kohlen:	Karwin	2	30 227
	Ostrau	4	22 338

Zusammen 487 674 Tonnen.

II. Westfälische Kohlen:

	Zahl der Werke	Tonnen
1. Rhein-Elbe-Alma	15	53 650
2. Consolidation	16	36 918
3. Hannibal	11	27 017
4. Wilhelmine Victoria	9	25 908
5. Pluto	8	23 070
6. Zollverein	9	22 941
7. Hibernia	11	20 703
8. Unser Fritz	7	18 720
9. Königsgrube bei Wanne	7	15 779
10. Bonifacius	5	14 570
11. Holland bei Wattenscheid	8	14 413
12. Dahlbusch	9	12 645
13. Hansa	8	11 021
14. Hugo	5	6 980

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 858.

Mit geringeren Beträgen die Zechen: Friedrich der Grosse (6 Werke), Ewald (6 Werke), Bismarck (4 Werke), Königin Elisabeth (3 Werke), Mont Cenis (3 Werke), Prosper (2 Werke), Westphalia, Nordstern, Wilhelm, Graf Moltke (je 1 Werk).

Zusammen 24 Sorten mit 330 648 Tonnen.

III. Saarkohlen.

	Zahl der Werke	Tonnen
Heinitz-Dechen	29	108 682
Altenwald	3	17 742
Maybach	2	3 750

Je 1 Werk: St. Ingbert, Sulzbach, Dudweiler.
Zusammen 134 225 Tonnen.

IV. Sächsische Kohlen.

	Zahl der Werke	Tonnen
Zwickau Oberhohndorf Wilhelmsschacht	7	38 884
„ Vereinsglück	4	14 834
Erzgebirgischer Verein, Vertrauensschacht	4	10 800
Brückenbergschacht	4	9 456
Vereinigt Feld Bokwa-Hohndorf . . .	6	9 349
Bürgergewerkschaft	5	4 600

Morgenstern (3 Werke) und Glückauf (1 Werk), Dresdener Becken, Burgk'sche Kohlen 17 757 Tonnen, Döhlen-Potschappel (1 Werk).

Zusammen 10 Sorten, 113 235 Tonnen.

V. Böhmische Kohlen.

	Zahl der Werke	Tonnen
Mariaschacht	6	8820
Thurn und Taxis	3	4602
Sulkow	2	2187
Buschtiehrad Kladnow	1	—

Zusammen 16 162 Tonnen, 4 Sorten.

Folgende Steinkohlenproben sind aus dem Grossbetrieb verschiedener Gaswerke nach genauer Vorschrift durch systematische Theilung und Mischung grosser Mengen entnommen, so dass die Proben gute Durchschnittsmuster der im Grossen verwendeten Sorten darstellen. Die Tabelle S. 104 gibt die chemische Zusammensetzung von 38 Sorten Gaskohlen, welche hauptsächlich in deutschen Gaswerken verwendet werden, geographisch geordnet nach den verschiedenen Kohlenbecken in Schlesien, Rheinland-Westphalen, Sachsen, Böhmen und der Saar. Fasst man die Einzelwerthe der Tabelle nach den verschiedenen Kohlenbecken gruppenweise zusammen, so erhält man als durchschnittliche Zusammensetzung der Kohlensubstanz folgende Werthe:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+N+S)
Westfälische Gaskohle . .	85,39	5,44	9,17
Schlesische Gaskohle . . .	84,80	5,30	9,90
Saarkohle	84,45	5,43	10,12
Böhmische Kohle	82,65	5,88	11,47
Sächsische Kohle	82,38	5,74	11,88

An verschiedenen Orten verwendete Gaskohle gleicher Bezeichnung.

	Kohlen-Zeche	Elementarzusammensetzung. 100 Th. Rohkohle enthalten: C	H	O + S + N	H_2O	Asche	Kohlen-substanz	100 Th. Kohlensubstanz enthalten: C	H	O + S + N	Verkokung. 100 Th. Rohkohle geben: Koks	Fixen Kohlen-stoff	Flüchtige Bestand-theile	100 Th. Kohlensubstanz geben: Koks	Flüchtige Bestand-theile
	Bonifacius:														
1	(Barmen) . . .	79,25	5,13	8,27	2,00	5,35	92,65	85,54	5,54	8,92	67,9	62,55	30,10	67,51	32,49
2	(Köln) . . .	73,28	4,63	7,89	2,74	11,46	85,80	85,41	5,40	9,19	70,2	58,74	27,06	68,46	31,54
	Mittel . . .	—	—	—	—	—	—	85,48	5,47	9,05	—	—	—	—	—
	Unser Fritz:														
1	(Bochum) . . .	80,48	5,22	8,30	1,88	4,12	94,00	85,62	5,55	8,83	65,9	61,78	32,22	65,72	34,28
2	(Köln) . . .	74,84	4,75	8,34	2,46	9,65	87,89	85,11	5,40	9,49	68,4	58,75	29,14	66,85	33,15
	Mittel . . .	—	—	—	—	—	—	85,37	5,47	9,16	—	—	—	—	—
	Sächsische Kohlen.														
	Erzgebirgischer Verein														
1	(Hof) . . .	72,49	4,93	10,35	8,25	3,98	87,77	82,59	5,62	11,79	54,8	50,82	36,95	57,90	42,10
2	(Leipzig) . . .	70,21	4,96	10,30	9,23	5,30	85,47	82,15	5,80	12,05	59,1	53,80	31,67	62,95	37,05
3	(Zwickau) . .	67,87	4,89	10,13	6,93	10,18	82,89	81,88	5,90	12,22	58,9	48,72	34,17	58,78	41,22
	Mittel . . .	—	—	—	—	—	—	82,21	5,77	12,02	—	—	—	—	—
	Vereinsglück:														
1	(Dresden) . . .	72,55	4,81	10,47	8,85	3,32	87,83	82,60	5,48	11,92	54,2	50,88	36,95	57,93	42,07
2	(Leipzig) . . .	72,37	4,98	10,03	8,62	4,00	87,38	82,82	5,70	11,48	56,8	52,80	34,58	60,43	39,57
3	(Zwickau) . .	70,26	4,77	9,94	9,05	5,98	84,97	82,69	5,61	11,70	58,0	52,02	32,95	61,22	38,78
	Mittel . . .	—	—	—	—	—	—	82,70	5,60	11,70	—	—	—	—	—
	Brückenbergschacht:														
1	(Dresden) . . .	73,27	5,42	9,62	6,72	4,97	88,31	82,97	6,14	10,89	56,0	51,08	37,28	57,78	42,22
2	(Zwickau) . .	67,37	4,76	9,68	6,63	11,56	81,81	82,35	5,82	11,83	60,3	48,74	33,07	59,58	40,42
	Mittel . . .	—	—	—	—	—	—	82,66	5,98	11,86	—	—	—	—	—

Chemische Zusammensetzung der Kohlensorten, welche von einzelnen Werken zu verschiedenen Zeiten und an verschiedene Orte geliefert worden sind.

Bezeichnung der Kohle	Saarkohle: Heinitz I						Böhmische Kohle: Tremosna					Böhmische Kohle: Thurn u. Taxis		Böhmische Kohle: Sulkow	
	1878	April 1879	November 1879	December 1879	Januar 1880	December 1880	1878	Juni 1878	Januar 1881	Januar 1882	September 1883	Januar 1880	Januar 1885	September 1881	September 1886
Zusammensetzung der Rohkohle.															
Kohlenstoff . . .	75,94	75,49	76,66	78,77	77,28	79,59	69,13	70,79	69,51	70,33	70,95	72,58	71,97	71,82	72,59
Wasserstoff . . .	5,06	4,88	5,15	4,95	4,97	4,80	4,36	4,63	4,40	4,41	4,60	4,87	5,36	4,83	4,92
Sauerstoff (+ S + N)	8,97	9,43	8,94	9,80	9,27	9,87	11,03	10,88	11,47	10,48	10,93	10,33	10,68	10,31	9,89
Wasser	2,76	2,88	2,54	3,73	2,00	1,02	11,05	10,40	12,46	10,00	10,00	7,38	5,61	6,86	6,80
Asche	7,27	7,32	6,71	2,75	6,48	4,72	4,43	3,30	2,16	4,78	3,52	4,84	6,38	6,18	5,80
Zusammensetzung der Kohlensubstanz (Rohkohle nach Abzug von Wasser und Asche).															
Kohlenstoff . . .	84,41	84,07	84,48	84,23	84,44	84,44	81,84	82,03	81,40	82,54	82,04	82,69	82,24	82,56	83,05
Wasserstoff . . .	5,63	5,43	5,68	5,29	5,43	5,09	5,10	5,37	5,17	5,16	5,32	5,55	6,12	5,56	5,63
Sauerstoff	9,96	10,50	9,84	10,48	10,13	10,47	13,06	12,60	13,43	12,30	12,64	11,76	11,64	11,88	11,32

Die Ergebnisse der Verkokung im Kleinen, welche mit 2 Grm. Substanz ausgeführt wurde, erheben nicht den Anspruch mit den Resultaten der grossen Praxis in unmittelbaren Vergleich zu treten, sie geben vielmehr nur Verhältnisswerthe für die Vergleichung der einzelnen Kohlensorten in Bezug auf ihr Verhalten bei der Destillation. — Bei näherer Durchsicht der (S. 104) gegebenen Zahlen findet man, dass bei ein und derselben Kohlensorte der Gehalt an eigentlicher Kohlensubstanz in Folge des grösseren oder geringeren Aschegehaltes ziemlichen Schwankungen unterworfen ist, so dass dieselbe im einen Falle etwa 80 Proc., im anderen Falle 90 Proc. der Rohkohle ausmacht. Kommt der geringere Werth dieser Kohle im Preis zum Ausdruck, so mag es unter Umständen ganz richtig sein, eine geringere Kohlensorte zu wählen; ist dies aber nicht der Fall, so wird der höhere Aschegehalt bez. geringere Gehalt an Kohlensubstanz eine entsprechend geringere Gasausbeute, die Gewinnung schlechterer Koks, Mehrverbrauch an Unterfeuerung, geringere Leistung der Oefen, kurz eine Reihe von Veränderungen mit sich bringen, die durch andere Verbesserungen im Betrieb nur schwer einzubringen sind. Vollzieht sich ein solcher Uebergang von guter Kohle zu einer geringeren Sorte allmählich, so wird derselbe ohne laufende Betriebsaufsicht meist erst in den unbefriedigenden Ergebnissen des Betriebes zum Ausdruck kommen, während eine einfache, von Zeit zu Zeit angestellte Aschebestimmung gegen solche Vorkommnisse sichert. Solche Veränderungen in der Beschaffenheit des Rohstoffes können sich ebensowohl ohne Wissen und Willen des Lieferanten als des Käufers vollziehen; es ist ja eine alte Erfahrung, dass in Zeiten industriellen Aufschwunges die Güte der Kohle abnimmt, während die Preise steigen. Die Anfänge zu einer solchen Bewegung sind bereits im letzten Herbst zu Tage getreten, als die Bildung von Conventionen auch für Gaskohlen in den Industriegebieten Schlesiens und Westphalens beabsichtigt war. Unter diesen Umständen wäre wohl zu erwägen, ob seitens der Gasanstalten nicht durch eine schärfere Kohlencontrole und etwa Vereinbarung eines Maximalaschegehaltes diesen Bestrebungen wirksam entgegengetreten werden könnte. Ein solcher Vorgang wäre nicht neu, da der zu Hüttenzwecken dienende Koks fast ausschliesslich unter Garantie des Aschengehaltes gehandelt wird. Auf der anderen Seite würde es aber weiter wünschenswerth sein, den Begriff der „Gaskohle“ möglichst zu erweitern; wegen ihres selteneren Vorkommens und der meist sorgfältigeren Scheidung pflegt die Gaskohle gewöhnlich erheblich höher im Preis zu sein als die entsprechenden Sorten Flammkohle. Es scheint nun nicht unmöglich, andere Kohlensorten für die Leuchtgaserzeugung nutzbar zu machen, welche bis jetzt nicht als Gaskohlen verwendet worden sind. Ehe man an die Prüfung solcher Kohlen im Grossbetrieb mit ziemlich umständlichen und kostspieligen Versuchen herantritt, wird es zweckmässig sein, Versuche im Kleinen anzustellen, durch welche der chemische Charakter der Kohle im Allgemeinen festgestellt und ein Urtheil darüber gewonnen wird, ob von Vergasungsversuchen im Grossen überhaupt ein Erfolg zu erwarten ist.

Ganz die gleichen Dienste wird die chemische Untersuchung im Kleinen leisten, wenn es sich um die Wahl zwischen zwei Gaskohlensorten handelt, wie dies namentlich bei den im Gebiet der westphälischen, schlesischen und sächsischen Kohle liegenden Anstalten häufig der Fall ist.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes im Rohgase wird mit einer Jodlösung so ausgeführt, dass man 100 Kubikcentim. des Gases in einer Bürette abmisst und die Jodlösung eintreten lässt. Die Jodlösung wird hergestellt, indem man 1,134 Grm. reines Jod in 1 Liter Wasser auflöst; es entspricht alsdann 1 Kubikcentim. Jodlösung 0,1 Kubikcentim. Schwefelwasserstoff (bei 0° und 760 Millim. Druck). Diese Jodlösung lässt man nun allmählich in die Bürette eintreten und schüttelt um; anfänglich wird die gelbe Flüssigkeit rasch entfärbt, und es entsteht durch Abscheidung von Schwefel eine schwache Trübung. Man fährt mit dem Einbringen kleiner Mengen Jodlösung so lange fort, bis die gelbe Färbung bestehen bleibt. Liest man nun die Anzahl der bis zur Entfärbung verbrauchten Kubikcentim. Jodlösung ab, so erhält man direkt den Schwefelwasserstoffgehalt in $^1/_{10}$ Proc. — Noch deutlicher als mit Jodlösung allein wird die Farbenerscheinung, welche das Ende der Zersetzung anzeigt, wenn man vor dem Jodzusatz einige Tropfen dünnen Stärkekleister einführt. Es tritt dann bei Zusatz von Jod eine tiefblaue Färbung ein, die beim Umschütteln verschwindet und erst bestehen bleibt, wenn aller vorhandene Schwefelwasserstoff zersetzt ist. Man misst in diesem Fall die Anzahl der verbrauchten Kubikcentim. Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung.

Die Benzolbestimmung in Gasgemengen mit rauchender Salpetersäure, wie Berthelot vorgeschlagen hat, ist nach F. P. Treadwell und H. N. Stokes[1]) fehlerhaft. Ein Leuchtgas, welches nach Entfernung der Kohlensäure (durch Kali) und der schweren Kohlenwasserstoffe (durch rauchende Schwefelsäure) 12 Proc. Kohlenoxyd enthielt, verlor beim Schütteln mit rauchender Salpetersäure in 25 Minuten 10,1 Proc. Besondere Versuche zeigten, dass thatsächlich Kohlenoxyd durch rauchende Salpetersäure leicht aufgenommen wird. Auch Bromwasser ist nicht zur Trennung des Benzoldampfes von Gasen der Aethylenreihe geeignet.

Der Apparat zur Untersuchung von Leuchtgas von Coquillon[2]) ist völlig unbrauchbar.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas richtete H. Drehschmidt[3]) einen Apparat her.

Verfasser[4]) zeigt dagegen, dass es einfachere und mindestens ebenso zuverlässige Verfahren gibt. — Das Leuchtgas enthält Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, wahrscheinlich auch Kohlenoxydsulfid,

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3131.
2) Journ. des usin. à gaz 1888; Gastechniker 10 S. 64.
3) Chemikerztg. 1887 S. 1382; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *50.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *49.

welche beim Verbrennen sämmtlich Schwefligsäure geben. Diese oxydirt sich dann zu Schwefelsäure. Witz[1]) zeigte, dass diese Verbrennungsprodukte namentlich alle mit Anilinfarben gefärbte Stoffe missfarbig machen. Ferner werden Faserstoffe (Fenstervorhänge u. dgl.) durch Bildung von Hydrocellulose allmählich zerstört. — C. Wurster[2]) schildert in lebhaften Farben die Gefahren, welche Büchersammlungen und auch den Menschen durch die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases drohen; er hält aber nicht nur die Schwefligsäure, sondern auch die bei der Verbrennung entstehende Salpetrigsäure für bedenklich und fasst seine Ansichten in folgenden Punkten zusammen:

1. Der Nachweis des Holzschliffes ist besonders durch das Dipapier (J. 1887. 1178) so einfach und leicht, dass die Gefahr der heimlichen Verwendung für werthvolle Bücher gar nicht vorliegt.

2. Das Vergilben des Holzschliffes ist verursacht durch Anwesenheit von Salpetrigsäure in demselben.

3. Das Gaslicht erzeugt bedeutende Mengen von Salpetrigsäure und Schwefelsäure.

4. Das Vergilben des Papiers findet ganz unabhängig statt von dem Brüchigwerden, dem Zerfall der Fasern, welcher eintritt auch ohne Einwirkung von Licht, besonders wenn oxydirende Säuren mit Papier bei höherer Temperatur zusammenkommen, wie dies durch die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases geschieht.

5. Die eingeathmete Verbrennungsluft des Leuchtgases bei trockener Schleimhaut erzeugt beim Menschen tiefe katarrhalische Störungen in den Bronchien, Lungen und der Speiseröhre, besonders beim Sitzen und Sprechen.

6. Das elektrische Licht, besonders das Glühlicht, zeigt keinen dieser Uebelstände.

7. Durch reichliche Gasbeleuchtung kann in Bibliotheken die Dauer der Bücher, auch der mit guten Papieren, wegen der erzeugten Salpetrigsäure und Schwefelsäure in Frage gestellt werden.

8. Die Anwendung von Gasbeleuchtung ist deshalb im Interesse der Menschen und Bücher zu verwerfen und an deren Stelle so viel als möglich elektrisches Licht einzuführen.

In dieser Strenge möchte sich Ref. diesen Ausführungen nicht anschliessen, umsomehr es noch an gründlichen Versuchen darüber fehlt, in welchen Mengen und unter welchen Bedingungen Salpetrigsäure gebildet wird; immerhin sollte der Ammoniakgehalt des Leuchtgases mehr berücksichtigt werden als bisher. Zweifellos ist dagegen die Schädlichkeit der Schwefligsäure und Schwefelsäure. — Als höchster Schwefelgehalt ist wohl 0,4 Grm. in 1 Kubikm. zulässig, im Durchschnitt aber 0,3 bis 0,35 Grm. zu fordern[3]).

---

1) Bull. Rouen 1885 S. 181.

2) Papierztg. 1887 S. 1807.

3) In London sind für 100 Kubikfuss 25 Grains (0,57 Grm. in 1 Kubikm.), in Leeds 20 Grains (0,45 Grm. in 1 Kubikm.) Gesammtschwefel gestattet. Im September und October 1887 betrug der Gehalt an Schwefel in letzter Stadt 0,29 bis 0,45 Grm. in 1 Kubikm. (ferner 0,015 bis 0,045 Grm. Ammoniak; Journ. of Gaslight 50 S. 764). Kölner Leuchtgas enthielt im Betriebsjahre 1885/86 0,23 bis höchstens 0,39 Grm. Schwefel in 1 Kubikm.

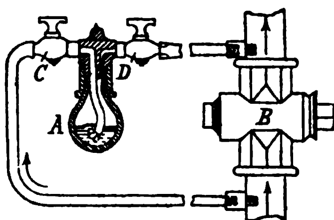
In Massachusetts (Vereinigte Staaten) dürfen 100 Kubikfuss (2,83 Kubikm.) Leuchtgas nicht über 20 Grains (1,3 Grm.) Schwefel und 10 Grains (0,65 Grm.)

Verfahren zum Absaugen des Gases gibt G. Schimming (*D. R. P. Nr. 44 164 u. 44 696).

A. Fuchss (*D. R. P. Nr. 41 592) empfiehlt die Anordnung eines beweglichen Griffes auf dem Küken eines Gashahnes in der Weise, dass der Griff das Küken erst nach Vollendung einer gewissen Drehung mitnimmt; — R. H. Haack (*D. R. P. Nr. 44 009) eine Vorrichtung zum selbstthätigen Schliessen von Leuchtgaszuleitungen zu beliebiger Zeit.

Die Dichtigkeit der Gasleitungen lässt sich nach C. Muchall leicht mit der kleinen Vorrichtung Fig. 29 prüfen. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem kleinen Glasballon *A*, welcher zur Hälfte mit verdünntem Glycerin gefüllt ist. In dasselbe taucht ein Gaseintrittsröhrchen 2 Millim. tief ein, so dass etwa hindurchströmendes Gas sich durch Blasenbildung zu erkennen gibt. *B* ist der Abstellhahn hinter dem Gasmesser, während die Pfeile den Zug des Gases anzeigen. Man bringt den Apparat hinter dem Gasmesser an, so dass derselbe leicht zugänglich ist. Die Untersuchung wird am zweckmässigsten jeden Abend nach Schluss der Beleuchtung vorgenommen. Man schliesst den Abstellhahn der Leitung *B*, und öffnet die beiden neben dem Ballon befindlichen Hähne *C* und *D*. Sieht man in dem Glasballon ein Brodeln der Flüssigkeit, so ist entweder eine Flamme noch nicht geschlossen oder aber die Leitung undicht geworden. (Die kleine Vorrichtung ist sehr empfehlenswerth.)

Fig. 29.



Gasdruckregler werden beschrieben von J. Quaglio (*D. R. P. Nr. 44 500), G. Hasslinger (*D. R. P. Nr. 43 193), E. Schwarzer

---

Ammoniak enthalten. Der Kohlenoxydgehalt darf 10 Proc. nicht überschreiten, ausserdem muss das Gas frei von Schwefelwasserstoff sein. Wird ein Gas bei drei aufeinander folgenden Untersuchungen diesen Vorschriften nicht entsprechend gefunden, so muss die betr. Anstalt 100 Dollar zahlen. 4 Gasfabriken (von 64) lieferten schwefelwasserstoffhaltiges Gas, 4 Gas mit übermässigem Schwefelgehalte, 9 Gas mit zu grossem Ammoniakgehalt, 4 Gasproben enthielten mehr als 10 Proc. Kohlenoxyd. 100 Kubikfuss Gas enthielten Grm.:

Schwefel			
höchster Gehalt . .	1,3	2,0	1,7
niedrigster „ . .	0,2	0,17	0,1
mittlerer „ . .	0,7	0,73	0,62
Ammoniak			
höchster Gehalt . .	2,7	4,1	3,0
niedrigster „ . .	0,07	0,07	0,07
mittlerer „ . .	0,22	0,28	0,23

(Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 300. Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 273 u. 293.)

(*D. R. P. Nr. 45064), L. Petit (*D. R. P. Nr. 45070), G. Fulda (*D. R. P. Nr. 42335), E. Blum (*D. R. P. Nr. 41677), E. La Ramée (*D. R. P. Nr. 41943), H. Th. Hillischer (D. R. P. Nr. 43990) und F. Zmerzlikar[1]).

Gasbrenner. Beim Gasschnittbrenner von G. Scheinert (*D. R. P. Nr. 44680) soll das Gas im Brennerkopf vorgewärmt werden. (Da die Wärme dem unteren Theile der Flamme selbst entzogen wird, so ist der Erfolg nur scheinbar.)

Um bei sogen. Regenerativ-Gaslampen eine innige Mischung der vorgewärmten Luft mit der Flamme zu bewirken, ist nach H. Hirzel (*D. R. P. Nr. 44716) über dem Brenner ein Luftvertheiler mit spiraligen Flügeln angeordnet, damit die Luft nicht radial ausströmen kann, sondern gezwungen wird, die Strahlen der Flamme unter einem Winkel zu treffen.

Mehrflammiger wagerechter Regenerativ-Gasflachbrenner. Fr. Siemens (D. R. P. Nr. 43992) hat drei Schnittbrenner *a* (Fig. 30) unter 120° gegeneinander versetzt, ferner den Reflector *e* an der Stelle über den Flammen siebartig durchlöchert. Die abziehenden Verbrennungsprodukte geben ihre Wärme an die Regeneratorplatte *c* und den Körper *b* ab, welche die zugeführte frische Luft vorwärmen. (Vgl. J. 1887 S. 141.)

Nach fernerem Vorschlage desselben (*D. R. P. Nr. 44073) wird eine erhöhte Vorwärmung der Brennluft dadurch erreicht, dass nahe über

Fig. 30.

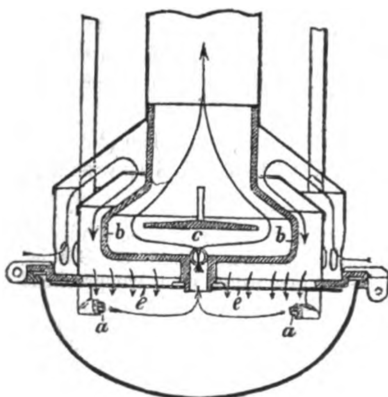
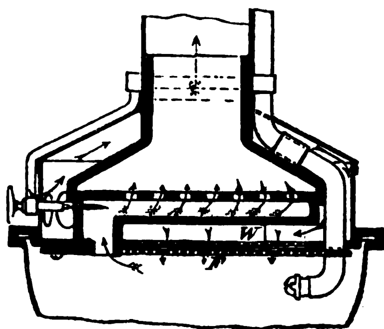


Fig. 31.



der die Luftzuführung vermittelnden Siebplatte *F* (Fig. 31) eine zweite Siebplatte *W* angebracht ist, deren Löcher gegen die untere versetzt sind.

Der Gasbrenner mit Vorwärmung von Th. Hahn (*D. R. P. Nr. 41581) ist zu wenig einfach.

1) Gastechniker 11 S. *31.

Bei Brennern mit Vorwärmung des Gases legt J. Herzfeld (D. R. P. Nr. 41117) Gewicht darauf, dass die Brennröhren nicht mit Russ verlegt werden. (Vgl. J. 1887. 142.)

Der Brenner von J. Schülcke (*D. R. P. Nr. 42700) wird in Frankreich als Bec Parisien in den Handel gebracht. Bei 150 Liter Gasverbrauch gibt derselbe 36 Kerzen [1]). Die Kosten der Beleuchtung damit stellen sich nur etwa halb so hoch als mit der Phare-Lampe [2]).

Zündvorrichtungen für Gasbrenner beschreiben H. Winkler (*D. R. P. Nr. 40883) und J. R. Schiller (*D. R. P. Nr. 43008).

Glühlicht. C. Auer v. Welsbach (*D. R. P. Nr. 44016) will die Glühkörper dadurch wiederherstellen, dass er sie mit einer neuen Schicht überzieht. In dem Cylinder der Lampe ist ein Tropfgefäss angebracht, aus welchem durch ein elastisches siebartiges Plättchen die Tränkungsflüssigkeit auf den Glühkörper übertragen wird (J. 1887. 133).

Nach R. Pintsch [3]) ist von dessen Firma der Auer'sche Brenner neuerdings gegen früher wesentlich verbessert. Der Hauptvortheil des Brenners besteht darin, dass der Glühkörper über die Brennermündung geschoben ist, so dass ein Seitwärtsgehen des Glühkörpers ausgeschlossen ist. Früher wurden mit 1 Kilogrm. Nitrat 800 Glühkörper getränkt, jetzt nur noch 200. Das gleichmässig getränkte und getrocknete Baumwollengewebe, welches möglichst wenig und nur mit reinen Fingern anzufassen ist, und aus dem der Glühkörper *G* (Fig. 32 S. 112) entstehen soll, wird auf folgende Weise behufs Abbrennens behandelt:

1) In dem Glühkörperträger *a* befinden sich oberhalb im Ring vier Vertiefungen *c*, in welche die vier dünnen Platindrähtchen einzulegen und durch Umbiegen um den Ring zu befestigen sind. Es ist hierbei darauf zu achten, dass der geschnürte Hals *b* sich genau im Mittelpunkt des Ringes befindet. Dann stecke man den Trägerdraht *a* in das in dem Pappkarton eingeleimte Holzröhrchen, ziehe die lose Papierhülle aus dem Gewebe heraus und gebe demselben mit den Fingern eine einigermaassen röhrenartige Form, so dass dasselbe an der äusseren Seite des Kartons frei herabhängt, ohne den Trägerdraht *a* zu berühren.

2) Man zündet nun die oberste Kante bei *d* an, worauf eine hellleuchtende Flamme erscheint. Will dieselbe erlöschen, so genügt entsprechend leises Anblasen oder Fächeln mit der Hand von oben herunter, dieselbe wieder anzufachen, und züngelt sie nun, mattleuchtend, nach unten, wo sie, das unterste Ende des Gewebes erreichend, schliesslich heller aufleuchtet und darauf erlischt.

Die verkohlten Reste des im Gewebe befestigten Papierstreifens und der darin befindliche Drahtring sind durch leises Antupfen mit dem Finger zu beseitigen, und muss der heiss gewordene Trägerdraht *a* vor dem Einstecken in den Cylinderkorb *f* abkühlen.

Nunmehr besteht der Glühkörper aus reiner, lose zusammenhängender Glühmasse und darf weder unnütz erschüttert noch befasst werden.

3) Hierauf wird der Trägerdraht *a* in den Cylinderkorb *f* bei *h* eingesteckt und der Glühkörper *G* vorsichtig über den Brennerkopf bis zu den dort befindlichen drei Stegen heruntergeschoben.

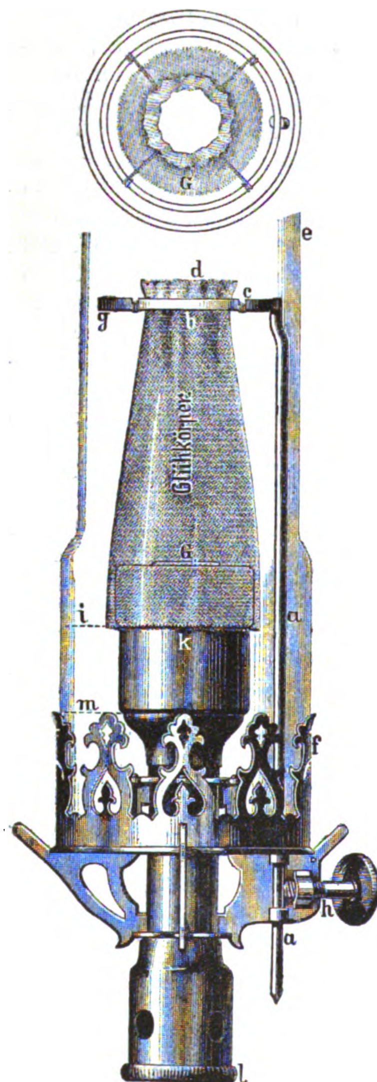
4) Nachdem der Gashahn ganz geöffnet, wird das Gas oben bei *d* entzündet; der Körper wird sogleich zusammenschrumpfen und die Form einer cylindrischen

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 556.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 844.
3) Glaser's Annal. 1888 S. 95.

Röhre annehmen, wonach man denselben bei starkem Gasdruck etwa 1 bis 2 Minuten, bei schwachem entsprechend länger in diesem Zustande belässt, damit der obere Theil des nunmehr fester werdenden Glühkörpers sich gehörig ausbilden kann. Ist dies geschehen, so schiebt man den Trägerdraht *a* langsam in die Höhe, bis die unterste Kante des Glühkörpers, durch die Flamme getroffen, hell aufleuchtet. Sogleich hiernach schiebt man den Glühkörper wieder herunter und stellt ihn mit Hülfe der Schraube *h* so ein, dass seine unterste Kante den Brennerkopf *k* bis zu Linie *m* verdeckt. Hierauf wird der vorher gut gereinigte Glascylinder aufgesetzt und endlich verglichen, ob Ring *g* überall gleich weit von demselben entfernt ist (siehe Ansicht von oben).

Fig. 32.



Etwaige Unebenheiten im Glühkörper verschwinden nach kurzer Zeit gänzlich, ebenso die scheinbar russende Stichflamme, welche anfangs oben bei *d* erscheint.

5) Die grösste stabile Leuchtkraft des Glühkörpers tritt bei dessen erster Benutzung nach Verlauf von mehreren Stunden ein und muss hiernach abermals eine letzte genaue Nachstellung desselben, doch nicht über die Linie *i* hinaus erfolgen.

Zur Herstellung von Glühkörpern wird nach F. L. Rawson (D. R. P. Nr. 43012) der Glühkörper über einem runden, etwas kegelförmigen Platindorn geformt und, während er noch auf dem Dorn sitzt, der Hitze einer Gebläseflamme ausgesetzt. Dabei verbrennt das als Unterlage dienende Gewebe und nur die Metalloxyde bleiben in fester Form auf dem Dorn zurück. Zieht man den letzteren heraus, so erhält man den Glühkörper in der Form eines leicht kegelförmigen Mantels, den man nun so über dem Bunsen-Brenner einer Lampe anbringt, dass er rings herum gleich weit von demselben entfernt ist und die ausstrahlende Hitze gleichmässig annehmen kann. Für den Transport empfiehlt es sich, den leicht zerbrechlichen Mantel in eine Lösung von Paraffin zu tauchen, um auf

demselben eine erstarrende Schicht zu erzeugen und ihm eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Stösse u. dgl. zu geben. Diese Paraffinschicht wird vor dem Gebrauch durch Anwendung von Hitze entfernt. An Stelle des Paraffins können auch andere Stoffe treten, welche ohne Rückstand verbrennen.

Beim Gasglühlicht von J. S. Sellon (*D. R. P. Nr. 43191) ist auf der Röhre *C* (Fig. 33), in welche gleichzeitig Luft und Gas eingeführt werden, der Glascylinder *GI* luftdicht befestigt. Innerhalb desselben wird zwischen feuerfesten Flantschen das Glühelement *a* in Form einer netzartigen Scheibe gehalten, so dass der Cylinder in einen unteren (Misch-) Raum *G* und einen oberen *I* abgetheilt ist, welch letzterer als Zugcylinder oder Schornstein wirkt. Das Element *a* besteht aus einem in der Glühhitze hellleuchtenden Platindrahtnetz oder einem sonstigen mit zahlreichen Durchbohrungen versehenen massiven Körper aus feuerfestem Material. In dem Schornstein entzündet man das Gasgemisch.

Fig. 33.

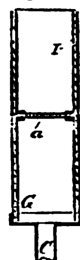
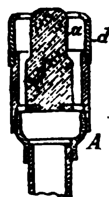


Fig. 34.



Beim Bunsen'schen Brenner für Gasglühlicht ist von J. Pintsch (D. R. P. Nr. 43991) in oder oberhalb der Brennermündung *A* ein kegelförmiger Körper *a* (Fig. 34) befestigt, um Explosionen in der Flamme und damit das Geräusch derselben zu vermeiden. Ferner sitzt auf *A* centrisch zu *a* eine Kapsel *d*, über welche das untere Ende des schlauchförmigen, an einem Gestell aufgehängten Glühkörpers gezogen wird, und welche die richtige Lage des letzteren zur heissesten Zone der Flamme sichert.

Versuche, welche in der elektrotechnischen Versuchsstation München mit dem Auer'schen Glühlicht, im Vergleich zu einem Argandbrenner und einem Schwalbenschwanzbrenner, ausgeführt wurden [1]), ergaben:

	Leuchtkraft in Amyllampen	Gasverbrauch für die Stunde Liter	Gasverbrauch f. d. Stunde und Amyllampe Liter
Auer's Gasglühlicht	8,3	50,5	6,08
Argandbrenner	12,23	132,0	10,7
Schwalbenschwanzbrenner . .	12,94	142,6	11,0

Auer'sche Brenner wurden von Schilling [2]) untersucht. Die grösste Sorte war ein C-Brenner, welcher eine Leuchtkraft von 15,8 Kerzen bei 95 Liter stündlichem Verbrauch erreichte. Diese Messungen wurden, indem der Brenner fortbrannte, täglich wiederholt und blieb das Licht anfangs constant auf 15, später 14,7 Kerzen. Nach 9 Tagen sprang der

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1888 S. 128.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 903.

Glascylinder, was bei diesen Brennern leider oft vorkommt. Ein zweiter Brenner hatte anfangs eine Leuchtkraft von 14,8 bis 15 Kerzen, in den letzten Tagen wurden jedoch nur 12 und 11,9 gemessen, was immerhin eine Abnahme der Leuchtkraft ergibt. Der Gasverbrauch dieses Brenners war ungefähr gleich dem des ersteren. Die Leuchtkraft eines dritten Brenners kam auf 12,7 bis 13 Kerzen herunter.

Zur Untersuchung verschiedener Gasbrenner verwendete S. Lamansky[1]) ein Bunsen'sches Photometer von Elster. Da es bis jetzt in England und Russland leider noch üblich ist, den Gasverbrauch in Kubikfuss anzugeben, so sind in den folgenden Tabellen alle Angaben sowohl in Litern, als auch in Kubikfuss angeführt. Um die Leistung der einzelnen Brenner in ökonomischer Beziehung bequemer mit einander vergleichen zu können, wurde bei jedem derselben der Gasverbrauch für Stunde und Lichteinheit (Kerze) und die Anzahl der Lichtkerzen auf 100 Liter berechnet (vgl. J. 1883. 1229):

I. Schnittbrenner.

Name	Gasverbrauch für die Stunde in		Lichtstärke in Normalkerzen	Gasverbrauch für Kerzenstärke und Stunde in		Zahl der Lichtkerzen auf
	Liter	Kubkf.		Liter	Kubkf.	100 Liter
Bray's Standard, Patent (80 candle power) . .	222,0	7,84	16,0	13,9	0,49	7,2
	264,0	9,32	21,0	12,6	0,44	8,0
	348,0	12,29	27,0	12,9	0,46	7,8
Bray's Standard, Patent (60 candle power) . .	144,0	5,07	11,0	13,1	0,46	7,6
	195,0	6,89	14,5	13,4	0,48	7,4
	227,5	8,03	16,5	13,8	0,49	7,3
	240,0	8,45	17,5	13,7	0,48	7,3
	259,5	9,17	19,0	13,7	0,48	7,3
	302,5	10,68	20,5	14,8	0,52	6,7
Engl. Schnittbrenner (15) .	198,0	6,99	14,25	13,9	0,49	7,2
	264,0	9,32	19,0	13,9	0,49	7,2
	306,0	10,81	20,0	15,3	0,54	6,5
Doppelschnittbrenner . .	210,0	7,42	15,5	13,5	0,48	7,4
	252,0	8,90	18,25	13,8	0,49	7,3
	318,0	11,23	21,5	14,8	0,52	6,8
Gewöhnlicher Hohlkopf-Siebenkubikfussbrenner 7	184,2	6,5	11,75	15,7	0,55	6,4

Alle untersuchten Schnittbrenner waren sogen. Hohlkopfbrenner. In den angeführten Versuchen war die Fläche der Lichtflamme mit der Fläche des Photometerschirmes parallel, während in den Versuchen, bei denen die Fläche der Lichtflamme senkrecht zum Photometerschirme gestellt war, eine geringere Lichtstärke beobachtet wurde, so z. B. gab der erste Schnittbrenner bei entsprechendem Gasverbrauch bei paralleler

1) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 629.

Stellung 16, 21 und 17 Normalkerzen, bei senkrechter Stellung dagegen, unter denselben Bedingungen, 14,5, 16,5 und 23 Normalkerzen. Die Tabelle zeigt, dass der Gasverbrauch bei verschiedenen Schnittbrennern durchschnittlich 12,6 bis 15,7 Liter pro Stunde und Kerze beträgt oder dass 100 Liter 6,4 bis 8,0 Normalkerzen geben.

II. Argandbrenner.

Name	Gasverbrauch für die Stunde in Liter	Gasverbrauch für die Stunde in Kubkf.	Lichtstärke in Normalkerzen	Gasverbrauch für Kerzenstärke und Stunde in Liter	Gasverbrauch für Kerzenstärke und Stunde in Kubkf.	Zahl der Lichtkerzen auf 100 Liter	Bemerkungen
Pariser Normal-Argandbrenner von Bengel	105,0	3,71	8,4	12,5	0,44	8,0	Argandbrenner ohne Scheiben
Berliner Normal-Argandbrenner von Elster	150,0	5,30	14,6	10,3	0,36	9,7	
Londoner Normal-Argandbrenner von Sugg (mit 24 Oeffnungen und Conus)	141,6	5,00	11,5	12,3	0,43	8,2	
Argandbrenner von Flürscheim	189,6	6,70	16,2	11,7	0,41	8,5	
	202,2	7,13	21,1	9,6	0,34	10,4	
Argandbrenner von Hirzel	205,6	7,26	19,1	10,8	0,38	9,3	
Argandbrenner von Bengel (mit Porzellanscheibe)	245,2	8,66	22,5	10,9	0,38	9,2	Argandbrenner mit Scheiben
Argandbrenner von Bengel (mit Metallscheibe)	228,0	8,05	17,8	12,8	0,45	7,8	
	248,4	8,77	21,9	11,3	0,40	8,8	
Bec-Goly (mit Metallscheibe)	215,2	7,60	9,4	22,9	0,81	4,4	
	268,0	9,47	23,8	11,3	0,40	8,9	
	284,8	10,06	24,1	11,8	0,42	8,5	
	301,2	10,64	33,3	9,0	0,32	11,1	
Expansionsbrenner mit Metallscheibe	254,8	9,00	17,3	14,7	0,52	6,8	
	299,6	10,58	27,6	10,9	0,38	9,2	
The Royal Argandgasburner aus New-York	284,4	10,04	18,9	15,0	0,53	6,6	
	300,4	10,61	20,3	14,8	0,52	6,8	
Argandbrenner von Vervin in Paris	208,8	7,37	8,5	24,6	0,87	4,1	
	264,0	9,32	19,2	13,8	0,49	7,3	
Präcisionsbrenner von Siemens	292,0	10,31	28,0	10,4	0,37	9,6	
	347,0	12,26	38,4	9,0	0,32	11,1	
Argandbrenner von Rotsiper mit Vorwärmung der Luft	163,6	5,78	14,9	11,0	0,39	9,1	
	201,6	7,12	23,1	8,7	0,31	11,5	
	236,0	8,34	31,3	7,5	0,26	13,3	

Unter den in der Tabelle angeführten Argandbrennern sind die Normal-Argandbrenner zu unterscheiden, die nur bei dem für dieselben festgestellten Gasverbrauche untersucht wurden und der Pariser Normalbrenner bei einem Verbrauch von 105 Liter, welcher in Paris einer Carcel entspricht, dann der Berliner Normalbrenner von Elster, der in Berlin bei 150 Liter 17 Normalkerzen gibt, und der Londoner Normalbrenner von Sugg, der bei 5 Kubikfuss in London 16 Normalkerzen gibt. Alle anderen Brenner, die von Flürscheim und Hirzel ausgenommen,

sind mit Brennscheibe versehen. Am complicirtesten sind die Präcisionsbrenner von Siemens und der Brenner von Rotsiper mit Luftvorwärmung, welche eine grössere Ersparniss an Gas geben, als die eigentlichen Argandbrenner. Durchschnittlich kann angenommen werden, dass der Gasverbrauch bei den Argandbrennern 9,0 bis 15 Liter für Stunde und Kerze beträgt, oder 100 Liter 6,6 bis 11 Kerzen geben.

III. Incandescenzbrenner.

Name	Gasverbrauch für die Stunde in		Lichtstärke in Normalkerzen	Gasverbrauch für Kerzenstärke und Stunde in		Zahl der Lichtkerzen auf
	Liter	Kubkf.		Liter	Kubkf.	100 Liter
Brenner von Selon und Lewes in London, mit Kegel aus Platinnetz	104,1	3,68	6,75	15,4	0,54	6,5
	120,0	4,24	10,6	11,3	0,40	8,8
	150,3	5,31	14,4	10,4	0,37	9,6
Brenner von Auer-Welsbach	78,0	2,75	7,8	10,0	0,35	10,0
	92,8	3,28	9,6	9,7	0,34	10,3
	110,4	3,90	8,1	13,6	0,48	7,3

Von Incandescenzbrennern sind nur zwei untersucht worden, nämlich der von Selon und Lewes in London und Glühlampe von Auer-Welsbach. Letzterer gibt ein weisseres und angenehmeres Licht, als ersterer. Ueberhaupt geben aber die Incandescenzbrenner, wie aus der Tabelle zu ersehen, keine grössere Ersparniss als die Argandbrenner, im Betrieb sind aber die Incandescenzbrenner viel umständlicher.

IV. Invertirte Regenerativbrenner.

Name		Gasverbrauch für die Stunde in		Lichtstärke in Normalkerzen	Gasverbrauch für Kerzenstärke und Stunde in		Zahl der Lichtkerzen auf
		Liter	Kubkf.		Liter	Kubkf.	100 Liter
Horizontaler Flachbrenner von Siemens	mit Schnittbrenner 10	156,0	5,51	29,6	5,3	0,19	19,0
		183,3	6,47	40,1	4,6	0,16	21,9
	mit Schnittbrenner 8	114,6	4,05	10,8	10,6	0,37	9,4
		154,2	5,45	26,2	5,9	0,21	17,0
		167,4	5,91	27,4	6,1	0,22	16,4
		187,8	6,63	36,1	5,2	0,18	19,2
Invertirter Regenerativbrenner von Siemens J. Nr. 3		294,6	10,41	21,8	13,5	0,48	7,4
		327,6	11,57	41,7	7,9	0,28	12,7
		336,6	11,89	57,2	5,9	0,21	17,0

Name	Gasverbrauch für die Stunde in		Lichtstärke in Normalkerzen	Gasverbrauch für Kerzenstärke und Stunde in		Zahl der Lichtkerzen auf
	Liter	Kubkf.		Liter	Kubkf.	100 Liter
Invertirter Regenerativbrenner von **Siemens** J. Nr. 11	930,6	32,87	161,1	5,8	0,20	17,3
	1051,2	37,12	187,9	5,6	0,20	17,9
	1216,2	42,95	288,4	4,2	0,15	23,7
Cromartie (kleiner)	86,87	3,06	10,05	8,6	0,30	11,5
Cromartie (grosser)	336,6	11,89	54,9	6,1	0,22	16,3
	421,8	14,90	88,7	4,8	0,17	21,0
Wenham Nr. 1	118,8	4,20	12,1	9,8	0,35	10,2
	145,8	5,15	17,7	8,2	0,29	12,1
Wenham Nr. 3	244,2	8,62	39,4	6,2	0,22	16,1
	333,6	11,78	55,1	6,1	0,22	16,5
	442,2	15,62	99,2	4,5	0,16	22,4
Butzke u. Co., Berlin	429,6	15,17	48,3	8,9	0,31	11,2
	490,0	17,29	86,3	5,6	0,20	17,7

Die invertirten Brenner waren alle, mit Ausnahme der kleinen Cromartie-Brenner (nur unter 45°), auf ihre Lichtstärke unter vier verschiedenen Winkeln, 30°, 45°, 60° und 75°, untersucht worden, so dass die angeführten Zahlen die mittlere Lichtstärke von vier Messungen zeigen, was der Kürze wegen geschehen ist. Als Beispiel der Veränderung der Lichtstärke mit dem Winkel sei folgender Versuch mit dem Brenner von Butzke angeführt.

Gasverbrauch	Winkel	30°	45°	60°	75°
449 Liter	N.-Kerzen	80,5	84,2	95,2	104,3

Vergleicht man die verschiedenen Regenerativbrenner unter einander in Bezug auf ihren Gasverbrauch für Stunde und Kerze, so ergibt sich, dass die stärkeren eine bedeutend grössere Gasersparniss zeigen; eine Ausnahme bildet nur der Horizontalflachbrenner von Siemens, der schon bei geringem Gasverbrauch (183,3 Liter) eine bedeutende Lichtstärke (von 40,1 Normalkerzen) entwickelt, so dass auf die Lichteinheit der stündliche Gasverbrauch 4,6 Liter beträgt, was bei den anderen invertirten Brennern nur bei bedeutend höherem Gasverbrauche erreicht wird.

Die Leuchtkraft von Erdölgas, mit Luft gemischt, ist nach Jawein und Lamansky[1]):

Gasgemisch	Spec. Gewicht	Stündl. Verbrauch in Kubikf.	Lichtstärke N.-K.
Naphtagas	0,685	3,3	31,0
„ + 5 Proc. Luft .	0,719	3,3	25,0
„ + 10 „ „ .	0,732	3,3	21,0
„ + 20 „ „ .	0,755	3,4	15,0
„ + 50 „ „ .	0,796	3,3	5,5

1) Dingl. 267 S. 416.

Ueber die Grösse und Kosten von Gaswerken macht V. Wyatt[1]) Angaben.

Naphtagasapparate zur Erzeugung carburirter Luft beschreiben R. S. Lawrence (*D. R. P. Nr. 41301) und H. B. Sheridan (*D. R. P. Nr. 42339).

Kalklicht. Nach E. Ives[2]) soll sich das Aether-Sauerstoff-Kalklicht gut bewähren. Der Sauerstoff sättigt sich mit Aetherdämpfen, indem er über poröses Material streicht, welches mit Aether befeuchtet ist. Ives hofft die Anwendbarkeit dieses Lichtes noch zu vergrössern, indem er den Aethyläther durch Petroleumäther ersetzt. Dieser erzeugt die gleiche Helligkeit, ist jedoch billiger und verflüchtigt sich leichter wie Aethyläther.

Zur Erzeugung einer stark leuchtenden und hitzenden Flamme will J. R. Knapp (D. R. P. Nr. 43940) Leuchtgas oder Wasserstoff mit Stickoxydul verbrennen.

Ueber die Kosten der elektrischen Beleuchtung der Rositzer Raffinerie macht E. O. v. Lippmann[3]) folgende Angaben, welche sich auf das Jahr 1887 mit 4105 Brennstunden beziehen:

	für die Brennstunde
19416,65 Hektokilogrm. Braunkohlen zu 0,20 = 3883,33 Mark	0,946 Mark
2167,60 Mark Löhne	0,528 „
323,4 Meter Dochtkohle 558,32 } 244,5 „ homogene Kohle 225,86 } 784,19 Mark	0,191 „
526 neue Glühlampen zu 3,50 Mark = 1841,00 Mark . . .	0,449 „
670,00 Mark für Schmieröl, Packung, Putzwolle u. dgl.. . . .	0,163 „
	2,277 „
4600 Mark für jährliche Miethe und Amortisation	1,121 „
Kosten für die Beleuchtungsstunde der ganzen Anlage . . .	3,398 „

Die Gesammtausgabe für 4105 Brennstunden beträgt hiernach 13946,12 Mark oder für Kalendertag 38,50 Mark, und wenn man eine Bogenlampe als 8 Glühlampen äquivalent rechnet, so beträgt, bei 424 Glühlampen, die jährliche Ausgabe für Lampe 32,88 Mark, und die Be-

1) Gastechniker 9 S. 169.

2) Journ. Frankl. Inst. 125 S. 28.

3) Deutsche Zuckerind. 1888 S. 424: Die in Rositz vorhandene elektrische Beleuchtung umfasst 360 Glühlampen und 8 Bogenlampen, die ersteren zu 16 Kerzen Stärke und wurde von der Edison-Gesellschaft (jetzt Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft) eingerichtet; die Anlage war die erste von solcher Grösse, die seinerzeit durch diese Gesellschaft zur Ausführung gelangte, und hat daher mannigfache Wandlungen durchmachen müssen, bis sie eine betriebssichere Gestalt gewann. In Folge dessen sind die Grundkosten derselben ganz erheblich höhere als jene, die man heute für eine Anlage gleicher Ausdehnung anzulegen hätte, und dies ist, bei Betrachtung der für die jährliche Mieths- und Amortisationssumme ausgeworfenen Summe, in Rechnung zu ziehen; die Vereinbarung mit der Edison-Gesellschaft war nämlich dahin getroffen worden, dass die Beleuchtungsanlage (einschl. Dampfmaschine) von der Fabrik auf 10 Jahre gemiethet, und während derselben amortisirt wird, demnach schliesslich in freien Besitz der Fabrik übergeht.

leuchtungskosten für Lampe und Brennstunde stellen sich auf 0,8 Pfennige. — Es ist noch zu bemerken, dass die Preise für Dochtkohlen und Glühlampen neuerdings beträchtlich ermässigt worden sind, und dass die Brenndauer der Glühlampen, mit (360 × 4105) : 526 = 2810 Stunden, nicht hoch ist, und z. B. im letzten Halbjahre bereits 3129 Stunden Brenndauer erreicht worden sind. Es ist ferner in obiger Aufstellung der gesammte Kohlenverbrauch der zum Betriebe bestimmten besonderen Dampfmaschine, der Beleuchtung zur Last geschrieben worden, obwohl der Abdampf dieser Maschine im Betriebe der Fabrik weiter ausgenützt wird. Zieht man selbst blos diesen letzteren Umstand in Betracht, und berechnet man den Werth des Rückdampfes nur mit 50 Proc., so würden sich die Kosten für die Brennstunde der ganzen Anlage schon auf 2,923 Mark und für die Lampe auf 0,69 Pfg. ermässigen.

Ueber die Kosten der Oelgasbeleuchtung macht E. Hirzel[1]) folgende Angaben:

Für 424 Flammen mit 4105 Stunden jährlicher Brennzeit würden sich nachstehende Jahresausgaben ergeben: Es würden zur Speisung der 424 Flammen, bei 40 Liter Verbrauch für Flamme und Stunde = 69 620 Kubikm. Oelgas erforderlich sein. Zur Erzeugung dieses Oelgases sind erforderlich:

1200 Hektokilogrm. Oel zu 10 Mark frei Fabrik abzügl. der Fässer	12 000	Mark
600 „ Steinkohle bei Mitbenutzung des erhaltenen Theeres	600	„
Arbeitslohn	1 200	„
Retortenersatz, Koks, Reinigungsmasse	1 000	„
Summa	14 800	„
Hierzu 10 Proc. Verzinsung und Amortisation von 17 000 Mark Anlagekapital	1 700	„
Summa	16 500	„

1 Kubikm. Oelgas kostet also in diesem Falle 23,7 Pfg. einschliesslich Zinsen und Amortisation, was für die Lampe jährlich 38,91 Mark oder für Flamme und Brennstunde 0,948 Pfg. ergibt.

Wassergas.

Zur Herstellung von Wassergas verwendet G. H. Kohn (Engl. P. 1887 Nr. 927) drei getrennte Kammern[2]).

Der Apparat zur Herstellung von Wassergas von B. Loomis (D. R. P. Nr. 40 530) erscheint wenig empfehlenswerth (vgl. J. 1887. 157).

Zur Herstellung von Wassergas will Jerzymowski[3]) ein Gemisch von Wasserdampf und flüssigen Kohlenwasserstoffen über glühenden Kalk leiten.

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888, S. 649.
2) Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887 S. *278.
3) Wiestn. fin. prom. 1887 S. 539.

Ueber die giftigen Wirkungen des Wassergases berichten O. Wyss[1]), H. Schiller[2]), Sedgwick u. A.[3]); die letzteren, in Amerika ausgeführten, Versuche sind nicht sehr sorgfältig ausgeführt. — G. Lunge[4]) und E. Blass[5]) besprechen die erforderlichen Vorsichtsmaassregeln.

Die Vorgänge bei der Herstellung von Heizgas untersuchte J. Lang[6]). Die verwendeten Temperaturen wurden dadurch bestimmt, dass kleine zugeschmolzene Glasröhren, welche Salze von verschiedenem Schmelzpunkt enthielten, zwischen den Kohlenstückchen in dem Verbrennungsrohre vertheilt wurden. Für Temperaturen über 600° wurde die Eigenschaft geschmolzener Salzperlen benutzt, an einem geneigten glatten Platindraht im Augenblicke des Flüssigwerdens herabzurollen. Ein Platinblech von 2 Centim. Länge und 1 Centim. Breite wurde durch Aufbiegen der Ränder in ein längliches Kästchen umgewandelt, durch zwei einander gegenüberliegende Wände ein glatter Platindraht in der Weise gesteckt, dass er eine Neigung von 45° mit der Bodenfläche hatte, und schliesslich in der Nähe des oberen Endes dieses Drahtes eine Perle des fraglichen Salzes angeschmolzen. War beim allmählichen Steigen der Temperatur der Schmelzpunkt des Salzes erreicht, so rollte die Perle am Drahte abwärts und breitete sich auf dem Boden des Gefässes aus. — Zur Prüfung der Einwirkung von Methan auf Kohlensäure befand sich in einem Glasgasometer ein Gemenge aus ungefähr gleichen Theilen Methan und Kohlensäure. Die Gase wurden durch concentrirte Schwefelsäure vollständig getrocknet, durch das mit Porzellanscherben gefüllte, im Fletcher-Ofen liegende Porzellanrohr geleitet und im Quecksilbergasometer aufgefangen. Da die Zusammensetzung des Gasgemenges im Wassergasometer in Folge theilweiser Lösung der Kohlensäure durch das beim Nachfüllen eindringende Wasser sich fortwährend änderte[7]), wurde zur Feststellung der jeweiligen Einzelmengen der Gase beim Eintritt in das Porzellanrohr während der Dauer des Versuchs vermittels eines am Eingang des Rohres angebrachten Quecksilbergasometers ebensoviel Gas abgesaugt, als in dem zweiten Quecksilbergasometer sich ansammelte. Bei den Analysen wurde von der Bestimmung des Wasserstoffs Abstand genommen, weil derselbe bekanntlich dem aus Natriumacetat hergestellten Methan stets beigemischt ist, auch das bei der Reaction gebildete Wasser wurde ausser Acht gelassen.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 466.
2) Zeitschrift f. Hygiene 1888 S. 440.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 664.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 462.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 719.
6) Zeitschrift f. physikal. Chemie 1888 S. 161.
7) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg) S. 384.

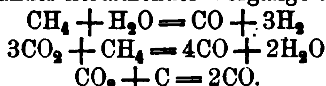
1. Temp. $< 814^\circ$ (— Na_2CO_3), $> 703^\circ$ (+ KBr).
Gehalt des ursprünglichen Gases an Kohlendioxyd: 41 Proc. CO_2.
Zusammensetzung des Endproduktes: 41 Proc. CO_2, 0,6 Proc. CO.
2. Temp. $< 1054^\circ$ (— Cu), $> 954^\circ$ (+ Ag).
Gehalt des ursprünglichen Gases an Kohlendioxyd: 33,3 Proc. CO_2.
Zusammensetzung des Endproduktes: 26,8 Proc. CO_2, 6,4 Proc. CO.
3. Temp. $< 1054^\circ$ (— Cu), $> 954^\circ$ (+ Ag).
Gehalt des ursprünglichen Gases an Kohlendioxyd: 29,4 Proc. CO_2.
Zusammensetzung des Endproduktes: 20,1 Proc. CO_2, 8,2 Proc. CO.

Darnach beginnt die Reduction des Kohlendioxyds durch Methan zwischen 700° und 800°. — Da immer auf den Porzellanscherben Kohle ausgeschieden war, lag die Frage nahe, ob die Spaltung des Methans durch die Einwirkung des Kohlendioxyds oder die der Wärme bedingt war. Zur Entscheidung wurde Methan nach sorgfältiger Reinigung durch rauchende Schwefelsäure für sich allein den erwähnten Temperaturen ausgesetzt und ebenfalls eine durch Zersetzung desselben hervorgerufene Kohleausscheidung wahrgenommen. Es findet also eine Wechselwirkung zwischen Methan und Kohlendioxyd erst oberhalb der Zersetzungstemperatur des ersteren statt. — Zur Prüfung der Einwirkung von Methan auf Wasserdampf sollte eine Mischung aus ungefähr gleichen Raumtheilen Methan und Wasserdampf der Einwirkung hoher Temperaturen unterworfen werden. Zu diesem Zwecke wurde das Methan vor seinem Eintritt in das Versuchsrohr durch einen mit Wasser theilweise angefüllten Kugelapparat geleitet, welcher wiederum in einem auf der Temperatur von etwa 80° gehaltenen Wasserbade sich befand. Bei Anwendung eines Gasgemisches aus gleichen Theilen Methan und Wasserdampf wurde die Wechselwirkung selbst bei sehr hoher Temperatur als sehr geringfügig erkannt und deshalb bei den folgenden Versuchen der Wasserdampf stets in grossem Ueberschuss gelassen. Ausserdem wurde das Versuchsrohr, nachdem es mit den betreffenden Gasen angefüllt war, geschlossen und etwa eine halbe Stunde der gewünschten Temperatur ausgesetzt. — Im Folgenden seien die Analysen zweier Gasproben mitgetheilt, die beide bei einer über dem Schmelzpunkte des Silbers (954°) und unter dem des Kupfers (1054°) liegenden Temperatur erzeugt wurden. Bei dem ersten Versuche ergibt sich aus der Temperatur des Wasserbades (89°) das Verhältniss von Methan zu Wasserdampf wie 1:2, bei dem zweiten (96°) war dieser in bedeutendem Ueberschusse vorhanden. In allen Fällen hatten sich die Porzellanscherben mit ausgeschiedener Kohle bedeckt.

	I.	II.
Kohlendioxyd	1,2 Proc.	5,0 Proc.
Sauerstoff	0,5 „	— „
Kohlenoxyd	2,8 „	9,4 „
Wasserstoff	48,8 „	47,1 „
Methan	43,5 „	37,3 „
Stickstoff	3,2 „	1,2 „

Das Vorherrschen des Wasserstoffs ist durch die Zersetzung des Methans durch Hitze, sowie durch die Einwirkung des letzteren auf den

Wasserdampf bedingt, während das Kohlenoxyd als das Produkt mehrerer gleichzeitig nebeneinander herlaufender Vorgänge anzusehen ist:



$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$
$$3CO_2 + CH_4 = 4CO + 2H_2O$$
$$CO_2 + C = 2CO.$$

Das Kohlendioxyd verdankt sein Vorhandensein der Oxydation des Kohlenoxyds und der ausgeschiedenen Kohle durch Wasserdampf. Die Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und Methan wird nach folgender Gleichung stattfinden:



$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2.$$

Da bei den erwähnten Versuchen der Inhalt des Porzellanrohres stets von ausgeschiedener graphitartig glänzender Kohle vollständig bedeckt war, das Vorhandensein von Kohle aber bei Gegenwart der hocherhitzten und im grossen Ueberschuss vorhandenen Gase Kohlendioxyd und Wasserdampf auffallend erscheinen musste, so lag die Vermuthung nahe, die Kohle sei in einer Abart ausgeschieden worden, welche keinen oder nur einen äusserst geringen zersetzenden Einfluss auf diese Gase ausübe. — Das Versuchsrohr wurde in einem Verbrennungsofen ganz allmählich bis zu dem Punkte erhitzt, wo das erste Auftreten von Umsetzungsprodukten wahrgenommen werden konnte. Als beim Ueberleiten von trockenem Kohlendioxyd die Temperatur im Rohre bis auf etwa 600° gestiegen war, konnte das Vorhandensein von Kohlenoxyd durch Kupferchlorür und Palladiumchlorür nachgewiesen werden. Bei einem zweiten Versuche wurde bei einer über dem Schmelzpunkt des Silbers (954°) liegenden Temperatur 3 Stunden lang Kohlendioxyd in äusserst langsamem Strom durch das Porzellanrohr geleitet, und es konnten in der Bürette 30 Kubikcentim. eines Gasgemenges aufgesammelt werden, das zu 90 Proc. aus Kohlenoxyd und zu 10 Proc. aus Stickstoff bestand. Nach dem Oeffnen des Rohres konnte keine sichtbare Abnahme des schwarzen Ueberzuges der Porzellanscherben wahrgenommen werden. — Die Versuche mit Wasserdampf hatten ein ähnliches Ergebniss. Bei etwa 600° zeigten sich die ersten nachweisbaren Spuren von Wasserstoff, und als bei etwa 1000° Wasserdampf während 5 Stunden ununterbrochen über die Kohle strich, wurden nur 20 Kubikcentim. eines Gasgemenges von folgender Zusammensetzung erzeugt:

Kohlendioxyd	0,0	Proc.
Kohlenoxyd	19,4	„
Wasserstoff	13,6	„
Stickstoff	67,0	„

Das Fehlen des Kohlendioxyds erklärt sich daraus, dass vorher bei der Umsetzung $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ gebildetes theils durch die vorhandene Kohle zu Kohlenoxyd reducirt, theils von dem Wasser gelöst worden war, über dem die Gase der grossen Menge des zu verdichtenden Wasserdampfes wegen aufgesammelt werden mussten. Der Stickstoff stammt aus der von den Wasserdämpfen mitgeführten atmosphärischen Luft. Eine Abnahme des Kohlenstoffs im Versuchsrohr war auch

hier nicht zu bemerken. — Die erwähnten Gase beginnen somit auf die aus Methan ausgeschiedene Kohle zwar annähernd bei derselben Temperatur einzuwirken, wie auf Holzkohle, diese Einwirkung erfolgt aber selbst bei sehr hohen Hitzegraden sehr langsam, was offenbar durch die Dichte dieser Kohle veranlasst ist, durch welche den Gasen eine verhältnissmässig geringe Oberfläche dargeboten wird. Die Versuche erklären zu gleicher Zeit die bei der Einwirkung von Wasserdampf oder Kohlendioxyd auf Methan beobachtete Thatsache, dass trotz der Gegenwart dieser chemisch auf Kohlenstoff wirkenden Gase derselbe überhaupt ausgeschieden werden konnte. — Einwirkung von Sauerstoff auf Kohle. Da die selbst mit der grössten Sorgfalt gereinigte Holzkohle, sowohl durch ihren Gehalt an Wasserstoff, als ihrer porösen Beschaffenheit wegen, durch Absorption vorhandener Gase zu fehlerhaften Schlüssen hätte führen müssen, so wurde in sämmtlichen nachbeschriebenen Versuchen heftig ausgeglühte Retortenkohle angewendet, die in Folge ihrer ausserordentlich dichten Beschaffenheit und des gänzlichen Mangels an Wasserstoff besonders geeignet erschien, durch Nebeneinflüsse getrübte Ergebnisse zu verhindern. Bei einzelnen Versuchen wurde dieselbe durch krystallisirten Hohofengraphit ersetzt, der sorgfältig gereinigt war. Beide Abarten des Kohlenstoffs verhielten sich bei den hier statthabenden Reactionen nur insofern verschieden, als der Graphit seiner dichteren Beschaffenheit halber ungleich langsamer angegriffen wurde. Zur genauen Verfolgung der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Kohle wurden die Versuche bei sehr niedriger Temperatur ausgeführt, um die Reduction etwa gebildeten Kohlendioxyds durch Kohle thunlichst auszuschliessen. Das mit Gaskohle dicht angefüllte Glasrohr wurde in einem Glaser'schen Verbrennungsofen bis zur fraglichen Temperatur erhitzt und dann gewaschener und getrockneter Sauerstoff darübergeleitet. Bei den Versuchsergebnissen ist neben der Temperatur der Kohle die Geschwindigkeit des Gasstromes angegeben. Die Temperatur betrug etwa 500°; die Kohle blieb mit Ausnahme von Versuch 9 dunkel.

Versuch	Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches			100 Kubikcentim. wurden aufgesammelt in
	CO_2	CO	N	
1	89,4	8,4	2,2	etwa 2 Min.
2	89,2	8,5	2,3	„ 2 „
3	90,0	7,8	2,2	„ 4 „
4	90,4	7,2	2,4	„ 10 „
5	91,4	6,1	2,5	„ 20 „
6	92,5	5,3	2,8	„ 25 „
7	94,3	3,0	2,7	1 Stunde
8	96,2	0,0	3,8	4 Stunden
9	90,5	7,4	2,1	10 Sek.
10	89,5	8,4	2,1	etwa 2 Min.
11	88,0	9,8	2,2	„ 1 „

Bei annähernd gleicher Temperatur der Kohle wächst mit nachlassender Geschwindigkeit des Gasstromes die Menge des Kohlendioxyds, und es gelingt, bei genügend langsamem Strom und einer Temperatur von 500° die Bildung des Kohlenoxyds vollständig zu vermeiden. Da bei 500° die Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle noch nicht stattfindet, hat das bei einem rascheren Gasstrom gebildete Kohlenoxyd seine Entstehung lediglich der durch die Verbrennung der Kohle zu Kohlendioxyd erzeugten Wärme zu verdanken. Als bei Versuch 9 die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes eine so beschleunigte war, dass in 10 Sekunden 100 Kubikcentim. Gas aufgesammelt wurden, begann sogar die Kohle an einem Punkte heftig zu erglühen. — Bei folgenden Versuchen war die Gaskohle durch gereinigten Hochofengraphit ersetzt und die Temperatur immer dicht unter 500° gehalten worden:

Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches				100 Kubikcentim. wurden aufgesammelt in
CO_2	O	CO	N	
47,1	46,7	3,5	2,7	30 Min.
44,5	49,3	3,3	2,9	30 „
26,2	68,4	2,7	2,7	10 „
27,1	67,3	2,8	2,8	10 „
19,2	74,9	3,1	2,8	1 „
Spuren	100,0	—	—	5 Sek.

Diese Versuche zeigen insofern einen Unterschied von den vorhergehenden, als ein Zurückgehen der Menge des Kohlenoxyds im Verhältniss zu der des Kohlendioxyds und ein Erglühen des Kohlenstoffs selbst bei grosser Geschwindigkeit des Gasstromes nicht bewirkt werden konnte. Entsprechend der grösseren Dichtigkeit des Graphits bietet derselbe dem zutretenden Sauerstoff eine geringere Oberfläche dar, und durch Leitung verschwindet so viel Wärme, dass ein Erhitzen bis zum Glühen verhindert wird, einer Reduction des Kohlendioxyds dagegen nichts im Wege steht. — Es wurde nun bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedener Geschwindigkeit ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff über Kohle geleitet und dann die Zusammensetzung der abziehenden Gase untersucht. Ursprüngliche Zusammensetzung des Gasgemenges:

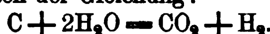
Sauerstoff	77,7	Proc.
Kohlenoxyd	18,5	„
Stickstoff	3,8	„

Versuch	Proc. Zusammensetzung des Gasgemenges			Temperatur	100 Kubikcentim. wurden aufgesammelt in
	CO_2	CO	N		
1	78,0	18,3	3,7	etwa 500°	120 Min.
2	77,9	18,4	3,7	„ „	150 „
3	71,2	24,7	4,1	„ „	1 „
4	70,8	25,0	4,2	„ „	1 „
5	39,6	24,4	4,0	unter „	1/3 „
6	90,8	4,8	4,4	$> 708^0$, $< 734^0$	30 Sek.
7	89,0	6,9	4,1	„ „	60 „
8	84,4	12,1	3,5	etwa 500°	30 „
9	83,3	13,4	3,3	„ „	30 „
10	83,9	13,0	3,1	„ „	30 „
11	81,6	14,0	4,4	„ „	40 „
12	86,4	9,8	3,8	„ „	10 „
13	88,4	8,0	3,6	„ „	5 „

Die vorstehenden Versuche lassen sich nach Art ihrer Ergebnisse in drei Gruppen eintheilen. Bei der ersten Gruppe (1 u. 2) findet sich sämmtlicher Sauerstoff des eingeführten Gasstromes als Kohlendioxyd in den Umsetzungsprodukten wieder. Die Menge des Kohlenoxyds ist unverändert geblieben. In keinem Falle war die Temperatur über 500° gestiegen. Der Strom des Gases war ein äusserst langsamer. Da nun unter diesen Umständen sämmtlicher Sauerstoff nur zu Kohlendioxyd verbrennt und dieses durch Kohle noch nicht reducirt wird, so folgt für die erste Gruppe der Versuche, dass das eingeführte Kohlenoxyd sich in keiner Weise an der Umsetzung betheiligte. Die Ergebnisse der zweiten Gruppe (3 bis 5), welche bei einer mehr oder weniger unter 500° liegenden Temperatur, aber bei raschem Sauerstoffstrom erhalten wurden, weisen im austretenden Gasgemisch mehr Kohlenoxyd auf, als ursprünglich eingebracht worden war. In keinem Falle hatte sich die Kohle bis zum sichtbaren Glühen erhitzt. Das anfänglich vorhandene Kohlenoxyd wird um den bei der Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle erzeugten Betrag vermehrt. Die dritte Gruppe (6 bis 13) umfasst solche Versuche, bei welchen das Kohlenoxyd mehr oder weniger verschwindet. Die Temperatur war entweder eine bedeutend höhere wie in den vorerwähnten Fällen, oder es hatte bei niedriger Temperatur der Gasstrom eine solche Geschwindigkeit erlangt, dass eine unsichtbare Verbrennung oder sichtbare Entflammung des Kohlenoxyds stattfand. Beim Verbrennen der Kohle geht somit die Bildung des Kohlendioxyds derjenigen des Kohlenoxyds voran. Aus der ersten Gruppe der Versuche folgt, dass die bei der Bildung des Kohlendioxyds erzeugte Wärme bei langsamem Gasstrom und einer niedrigen Temperatur zur Verbrennung des Kohlenoxyds nicht ausreicht. Nehmen wir an, es wäre bei der Verbrennung zuerst Kohlenoxyd gebildet worden, und die bei dieser Umsetzung entbundene Wärmemenge hätte die weitere Vereinigung des Sauerstoffs mit Kohlenoxyd zur Folge gehabt, so sind wir auch berechtigt zu schliessen, dass

die durch diesen Vorgang erzeugte Wärme mindestens zur Entzündung des ursprünglich beigemengten Kohlenoxyds ausgereicht haben würde. — Durch das Zusammentreffen des Sauerstoffs mit der Kohle entsteht zuerst Kohlendioxyd. Bei langsamem Gasstrom reicht die erzeugte Wärmemenge in Folge der Abkühlung durch Leitung zur Reduction des gebildeten Kohlendioxyds nicht aus (1. 2). Nimmt mit der Geschwindigkeit des Stromes die Temperatur der Kohle in Folge rascher Bildung von Kohlendioxyd zu, so vermag die Reduction des letzteren zu beginnen, während die zu diesem Vorgang nothwendige Wärme der Umgebung entzogen wird, und die Entzündung des beigemengten Kohlenoxyds verhindert (3—5). Bei einem raschen Gasstrom steigt endlich durch die raschere Bildung von Kohlendioxyd die Temperatur bis zur unsichtbaren Verbrennung oder sichtbaren Entflammung des Kohlenoxyds durch den mitgeführten Sauerstoff (6—13).

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle sollte zuerst die niedrigste Temperatur der Wechselwirkung festgestellt werden. Um die durch einen ununterbrochenen Wasserdampfstrom hervorgebrachte Abkühlung zu umgehen, wurde ein indifferentes Gas mit Wasserdampf gesättigt und im langsamen Strom über die Gaskohle getrieben. Für die niedrigen Temperaturen wurde Kohlendioxyd gewählt, um eine kleine Menge von Umsetzungsprodukten nach Absorption dieses Gases auffinden zu können, für höhere Temperaturen Stickstoff, um alle Nebenreactionen auszuschliessen. Bei dem ersten Versuche wurde die Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Lithiumchlorids (602°) und über dem des Jodsilbers (530°) liegend gefunden, und man sammelte nach je halbstündiger Einwirkungsdauer zweimal ungefähr 5 Kubikcentim. eines durch Kalilauge nicht absorbirbaren Gases auf, das frei von Kohlenoxyd war und als ein Gemenge von Wasserstoff ($^3/_4$) und Stickstoff ($^1/_4$) erkannt wurde. Danach beginnt die Einwirkung des Wasserdampfes auf Gaskohle schon unterhalb 600° (vgl. Jahrb. 1883 S. 1306) und erfolgt nach der Gleichung:



$$C + 2H_2O = CO_2 + H_2.$$

Für einen zweiten Versuch wurde an Stelle des Kohlendioxyds mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff über die auf etwa 630° (+ KJ) erhitzte Kohle geleitet, um die durch Anwendung des ersteren Gases bedingte Kohlenoxydbildung zu vermeiden. Bei genügend langsamem Strom zeigte das austretende Gas die folgende Zusammensetzung:

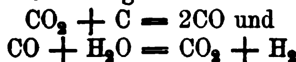
Kohlendioxyd	20,4 Proc.
Kohlenoxyd	0,9 „
Wasserstoff	39,8 „
Stickstoff	38,9 „

Zieht man die bei dieser Temperatur kaum beginnende Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohlenoxyd in Betracht und bedenkt ferner, dass bei der nämlichen Temperatur die Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle die Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserdampf selbst bei grossem Ueberschuss des letzteren stets bedeutend überwiegt, wie aus

den noch zu besprechenden Versuchen mit Graphit und Wasserdampf hervorgeht, so folgt, dass durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle zuerst Kohlendioxyd gebildet wird, und das auftretende Kohlenoxyd durch Reduction entsteht. — Um nun den Einfluss überschüssigen Wasserdampfes auf die Art der Einwirkungsprodukte zu erfahren, musste eine Abart des Kohlenstoffes angewendet werden, welche sich an der Umsetzung nur äusserst langsam betheiligt, und es wurde deshalb bei den nachbeschriebenen Versuchen das im Fletcherofen zu erhitzende Porzellanrohr mit krystallisirtem, gereinigtem Hohofengraphit angefüllt. In das eine Ende des Porzellanrohres war zur Wegleitung der stark erhitzten Gase ein abwärts gebogenes Porzellanröhrchen mit Gyps eingekittet, welches selbst in einem mit kaltem Wasser gefüllten weiten Glasrohr ruhte. Diese Anordnung sollte die Hauptmenge des Wasserdampfes verdichten und eine Diffusion der mitgeführten Gase thunlichst verhindern. In Folgendem sind die Einzelergebnisse der Versuche zusammengestellt, wobei erwähnt sein möge, dass die Menge des Kohlendioxydes stets etwas zu niedrig gefunden wurde, weil das Gasgemisch der grossen Menge überschüssigen Wasserdampfes halber über Wasser in einem Scheidetrichter aufgesammelt werden musste.

Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches				Temperatur	Länge der Graphitschicht	100 Kubikc. wurden aufgesammelt in:
CO_2	CO	H	N			
13,4	8,8	56,0	21,8	+ 814°	40 Centim.	24 Stunden
16,2	10,8	62,2	10,8	— 861°	40 „	8 „
22,5	6,1	68,0	3,4	± 861°	40 „	1 3/4 „
20,0	10,3	68,3	1,4	± 954°	40 „	15 Minuten
17,4	15,6	64,6	2,4	„	5 „	60 „
19,4	13,7	65,7	1,2		40 „	8 „
17,5	16,0	65,3	1,2	+ 954°	40 „	8 „
18,3	17,3	62,0	2,4	—1054°	40 „	8 „
18,4	16,9	62,1	2,6		40 „	8 „

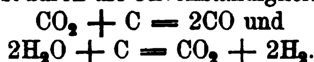
Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Menge des Kohlenoxydes im Vergleich zu der des Kohlendioxydes wächst, dass aber die Länge der Graphitschicht ohne sichtbaren Einfluss auf das Verhältniss der einzelnen Gasmengen ist. — Beim Anwachsen der Temperatur laufen nun zwei die Mengen des Kohlenoxydes und Kohlendioxydes bedingende Vorgänge neben einander her, die in den Gleichungen



$$CO_2 + C = 2CO \text{ und}$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

ihren Ausdruck finden und sich entgegenarbeiten. Da die Menge des Wasserdampfes im Vergleich zu derjenigen des in die Umsetzung eingreifenden Graphits eine unverhältnissmässig grosse ist, und folglich die Bedingungen für die Oxydation des Kohlenoxydes ausserordentlich

günstige sind, so scheint, dass bei normalen Verhältnissen der Wassergasbildung (J. 1887. 157) der durch die Gleichung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ gegebene Vorgang gegenüber der Bildung des Kohlenoxydes bei der Reduction des Kohlendioxydes durch Kohle vollständig in den Hintergrund tritt. Das Auftreten erheblicher Menge von Kohlendioxyd bei hoher Temperatur der Kohle kann nur dahin zurückgeführt werden, dass die Produkte der Umsetzung mit überschüssigem Wasserdampf gemengt noch des weiteren durch kohlefreie stark erhitzte Räume streichen. Umgekehrt wird die Gegenwart genügender Mengen von porösen, dem Wasserdampf eine grosse Oberfläche darbietenden, glühenden Kohlen den Gehalt des Wassergases an Kohlendioxyd bis zu einer untersten Grenze bringen, die bedingt ist durch die Unvollständigkeit der beiden Vorgänge:



$$CO_2 + C = 2CO \text{ und}$$
$$2H_2O + C = CO_2 + 2H_2.$$

Wechselwirkung zwischen Kohle und Kohlendioxyd. Zur experimentellen Prüfung der von Berthelot[1]) theoretisch geforderten Unvollständigkeit dieses thermonegativen Vorganges hat B. Rathke (1881) Kohlendioxyd auf Kohle im zugeschmolzenen Verbrennungsrohr längere Zeit bei einer hohen Temperatur einwirken lassen und nachgewiesen, dass es in der That nicht gelingt, hierdurch Kohlendioxyd vollständig in Kohlenoxyd umzuwandeln. — In dem ersten Versuche, bei welchem eine Temperatur von 600° (—LiCl) im Innern des Rohres nicht überschritten war, wurde zuerst getrocknetes Kohlendioxyd in äusserst langsamem Strom durch das mit Stückchen von Retortenkohle dicht angefüllte Glasrohr geleitet. Das austretende Gas hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlendioxyd	96,0 Proc.
Kohlenoxyd	2,0 „
Stickstoff	2,0 „

Um nun das Gasgemisch gleichmässig in den Vorgang einzuführen, wurde dasselbe wiederholt über die Kohle langsam hin- und hergetrieben. Die Zusammensetzung des Gasgemisches war

bei direktem Ueberleiten:

Kohlendioxyd	96,0 Proc.
Kohlenoxyd	2,0 „
Stickstoff	2,0 „

	nach 2 Stunden	nach 4 Stunden
Kohlendioxyd . . .	95,6 Proc.	94,7 Proc.
Kohlenoxyd	2,1 „	2,3 „
Stickstoff	2,3 „	3,0 „

Danach wurde die Zusammensetzung nach zwei- und selbst vierstündiger weiterer Einwirkung auf die Kohle nicht mehr verändert, sondern es hatte sich schon nach einmaligem, sehr langsamem Ueberleiten ein Gleichgewichtszustand herausgebildet, der der Reduction des

1) Essai de mécanique chimique 2 S. 111.

Kohlendioxydes eine sehr frühe Grenze setzte. — Die nachfolgenden Analysen stellen die Ergebnisse einiger bei höheren Temperaturen ausgeführten Versuche zusammen, aus denen auch ersehen werden kann, dass die Beimischung eines an der Umsetzung sich nicht betheiligenden Gases, wie z. B. des Stickstoffes, ohne sichtbaren Einfluss auf den durch das Verhältniss des Kohlendioxydes zum Kohlenoxyd ausgedrückten Gleichgewichtszustand zu sein scheint (Versuch 1, 2, 3, 4, 10).

Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches			Temperatur	Einwirkungsdauer
CO_2	CO	N		Stunde
82,5	16,3	1,2	+ 634°	1
84,0	15,1	0,9	— 703°	1
29,1	8,4	62,5	etwas höher	1 1)
29,1	8,1	62,8	„ „	1 1)
16,3	80,0	3,7	± 954°	2
3,0	93,3	3,7	+ 1054°	2
4,0	92,9	3,1		1/2
6,2	80,3	13,5		4 2)
6,0	85,5	8,5	+ 954°	2 2)
0,6	35,3	64,1	— 1054°	2 1)
3,6	93,5	2,9		3)
3,0	93,4	3,6		1

1) Der Stickstoff war dem Kohlendioxyd beigemischt worden.
2) Der Stickstoff stammt von eindiffundirter Luft her.
3) Einmal durch das Rohr geleitet.

Die verhältnissmässig geringen Unterschiede lassen sich wohl zurückführen auf Temperaturunterschiede. — Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenoxyd. Zur Nachweisung der Unvollständigkeit des Vorganges war es nur nöthig, bekannte Gemische von Kohlenoxyd und Wasserdampf so lange der Einwirkung einer gleichbleibenden Temperatur auszusetzen, bis ein mit der Zeit sich nicht mehr ändernder Zustand erreicht war. Bei der Ausführung der Versuche wurde das Porzellanrohr zur möglichst raschen Erreichung des Gleichgewichtszustandes auf einer ungefähr beim Schmelzpunkte des Silbers (954°) liegenden Temperatur gehalten und Kohlenoxyd mit Wasserdampf eingeführt.

Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches	nach 1/2stünd. Einwirk.	2stünd. Einwirk.
Kohlendioxyd . . .	15,2	22,8
Kohlenoxyd	68,5	51,4
Wasserstoff	14,0	21,9
Stickstoff	2,3	3,9

Die proc. Zusammensetzung des Gasgemisches nach zweimaligem (I) und nach zwanzigmaligem (II) Hin- und Zurückführen war:

	I	II
Kohlendioxyd . . .	16,0	18,8
Kohlenoxyd . . .	66,2	56,4
Wasserstoff . . .	15,3	23,0
Stickstoff	2,5	2,8

Zusammensetzung des Gasgemisches, nachdem überschüssiger Wasserdampf eingeführt worden war:

Kohlendioxyd	39,7 Proc.
Kohlenoxyd	18,3 „
Wasserstoff	38,7 „
Stickstoff	3,3 „

Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle. Zur Prüfung der Unvollständigkeit dieses Vorganges ging es nicht an, aus der Menge oder dem Verhältniss der entstandenen Gase einen sichern Schluss zu ziehen; aus dem Verhältniss deshalb nicht, weil dasselbe während der ganzen Dauer der Einwirkung immer dasselbe bleiben musste, und nicht aus der Menge, weil die endgiltige Grenze der Einwirkung nur durch Messen des Volums der Umsetzungsprodukte nach ihrer Verdrängung durch Wasserdampf hätte festgestellt werden können, wodurch wiederum neue Mengen sich hätten bilden müssen. Wenn man dagegen ein indifferentes Gas mit einem bestimmten, während der Dauer des Versuches sich nicht ändernden Volum Wasserdampf der Einwirkung der Kohle aussetzte oder, um den Gleichgewichtszustand von vornherein herzustellen oder zu überschreiten, ein in seinen Verhältnissen genau bekanntes Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff mit einer unzulänglichen Menge Wasserdampf wiederholt über die Kohle hin- und herführte, so musste das durch die schliessliche Analyse gegebene Verhältniss der nicht verdichtbaren Gase ein mit der Zeit gleichbleibendes, ganz bestimmtes werden oder aber, wie im zweiten Falle, sich überhaupt nicht ändern. Die Temperatur des Porzellanrohres war in allen Fällen etwa 1000°, die Temperatur des Wasserbades etwa 25°.

1. Mit Wasserdampf bei 25° gesättigter Stickstoff wurde über die Kohle geleitet; das Gas bestand nach zweimaligem (I) und nach zwanzigmaligem Hin- und Zurückleiten (II) aus:

	I	II
Kohlendioxyd	0,6 Proc.	1,2 Proc.
Kohlenoxyd	22,1 „	29,6 „
Wasserstoff	22,8 „	30,3 „
Stickstoff	54,5 „	38,9 „

2. Das Gasgemisch (I) bestand nach zweimaligem (II) und nach zwanzigmaligem Hin- und Herleiten (III) aus:

	I	II	III
Kohlendioxyd . .	— Proc.	2,1 Proc.	3,1 Proc.
Kohlenoxyd . . .	32,0 „	29,1 „	27,8 „
Wasserstoff . . .	23,5 „	24,1 „	25,8 „
Stickstoff	44,5 „	44,7 „	43,3 „

Das Kohlendioxyd verdankt seine Entstehung der Oxydation des Kohlenoxydes durch Wasserdampf, wodurch auch das Anwachsen des

Wasserstoffes erklärt ist. Nach zweimaligem Ueberleiten des Gasgemisches über die Kohle war die Grenze der Umsetzung wahrscheinlich längst erreicht. Die Zersetzung des Wassers durch Kohle ist also selbst bei einer Temperatur von 1000° eine unvollständige.

Dissociation der Kohlensäure. H. Le Chatelier[1]) berechnet auf Grund früherer Versuche die Grösse des Zerfalles der Kohlensäure unter verschiedenen Bedingungen. Er findet, dass unter dem Druck von 0,001 Atm. der Dissociationsvorgang sich wesentlich zwischen 1600 und 2800° vollzieht, wie folgende Zusammenstellung der Werthe des Dissociationscoëfficienten x bei verschiedenen Temperaturen und Drucken zeigt:

Temp.	P = 0,001 At	P = 0,01 At	P = 0,1 At	P = 1 At	P = 10 At
1000	0,007	0,003	0,0013	0,0006	0,0003
1500	0,07	0,035	0,017	0,008	0,004
2000	0,40	0,125	0,08	0,04	0,03
2500	0,81	0,60	0,40	0,19	0,09
3000	0,94	0,80	0,60	0,40	0,21
3500	0,96	0,85	0,70	0,53	0,32
4000	0,97	0,90	0,80	0,63	0,45

Mit dem Druck steigt auch die Dissociationstemperatur, und je höher die Temperatur ist, um so langsamer werden die Aenderungen des Coëfficienten x. Die Dissociationswärme L nimmt immer mehr ab und nähert sich dem Werthe Null, während der Nenner schnell anwächst. Wenn man somit die Rechnung bis zu der Temperatur verfolgt, wo $L = 0$ wird, so wird die Tangente der Kurve horizontal, d. h. der Dissociationscoëfficient erreicht ein Maximum, welches er nicht überschreiten kann. Dies Maximum ist um so kleiner, je höher der Druck wird, unter welchem man arbeitet. — Dies Resultat steht im Widerspruch mit einer allgemein verbreiteten Ansicht, dass bei genügend hoher Temperatur alle Stoffe eine vollständige Dissociation erleiden würden. Bei der Kohlensäure kann man offenbar nicht daran denken, diese Voraussage der Theorie zu bewahrheiten, es gibt aber andere Fälle, in welchen man bereits das Vorhandensein eines Dissociationsmaximums beobachtet hat, so von Troost und Hautefeuille über die Dissociation des Chlorsiliciums, und von Ditte über Selenwasserstoff. Das Maximum muss der Temperatur entsprechen, bei welcher die Reactionswärme Null wird. — In Schmelzöfen erreicht die Temperatur nie 2000° und der Partialdruck der Kohlensäure ist etwa 0,2 Atm. Daraus folgt, dass der Dissociationscoëfficient der Kohlensäure keinenfalls 5 Proc. übersteigen kann. Der Einfluss der Dissociation auf die Begrenzung der Temperatur ist zwar nicht gleich Null, aber immerhin sehr klein (vgl. J. 1887. 168). Die glänzende Zone, in welcher die Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs in Leuchtflammen erfolgt, scheint bei den gewöhnlichen Flammen eine Temperatur von nahe 2000°, und eine noch höhere in den Regenerativbrennern zu haben. Dagegen fällt der Partialdruck der

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 1888 S. 783.

Kohlensäure unter 0,1 Atm. wegen der grossen Menge des Wasserstoffs in den gewöhnlichen Beleuchtungsstoffen. Der Dissociationscoëfficient kann demgemäss 10 Proc. übersteigen. Die Flammentemperatur sinkt um ebensoviel und die Leuchtkraft noch viel mehr, weil diese nach einer Exponentialfunktion der Temperatur sich ändert. — Die Verbrennungstemperatur der Sprengstoffe übersteigt nur selten 2500° und erreicht niemals 3000°. Der Druck der Kohlensäure beträgt mehrere Tausend Atmosphären. Man kann daraus schliessen, dass unter diesen Bedingungen die Dissociation vollständig vernachlässigt werden kann. Dies gestattet, den von einem Sprengstoff hervorgebrachten Druck zu berechnen, wenn man seine Bildungswärme kennt.

Ueber Wassergasfeuerung macht E. Eichhorn[1]) Bemerkungen, aber ohne Quellenangaben oder eigene Versuche.

Generatorgas, Gasfeuerungen.

Gasgenerator. Der zur Vergasung von Holzkohlenklein beim Eisenwerke Bangbro in Schweden verwendete Generator besteht aus einem mit Schlackenziegeln gefütterten Blechmantel[2]).

Nach F. J. Jones (*D. R. P. Nr. 43 017) wird zur Gaserzeugung Steinkohle in einer besonderen Kammer in Gas verwandelt, welche durch eine durchlöcherte Wand von der Verbrennungskammer getrennt ist; das erzeugte Gas sammelt sich in einer dritten Kammer, welche ebenfalls mittels einer durchlöcherten Wand von der Destillationskammer getrennt ist, und gelangt dann in eine oder mehrere Ueberhitzungsröhren, welche am vortheilhaftesten in der Verbrennungskammer selbst angeordnet werden. (Möglichst unklar.)

Zur Erzeugung von Wasserstoff wird nach J. Belou (*D. R. P. Nr. 43 983) Wasserdampf durch glühendes Eisen zersetzt, das gebildete Eisenoxyd durch Kohlenstaub reducirt, das dabei gebildete Kohlenoxyd zur Heizung der Retorten und des Dampfkessels verbrannt. (Die Ausführung dieses Vorschlages ist unmöglich.)

Cyanbildung bei der Verbrennung. Wenn man nach Ch. Lüdeking[3]) etwas Titansäure in der Oese eines Platindrahtes in einer kleinen Menge Soda auflöst und in der wenig leuchtend gemachten inneren Flamme eines Bunsen'schen Brenners verweilen lässt bis zur völligen Verflüchtigung des Natriums, so entsteht die charakteristische kupferrothe Verbindung $3Ti_3N_2 + TiCy_2$. Diese Probe kann zum Nachweis des Titans, wie auch zur Prüfung verschiedener Flammen auf Cyan dienen. In Flammen von Talg- und Paraffinkerzen, Erdöl und Alkohol, wurde so Cyan gefunden. Da auch die Flamme von Methan Cyan und Cyanwasserstoff enthält, so ergibt sich, dass der Stickstoff der Atmo-

1) Stahl und Eisen 1888 Nr. 10.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 29; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *168.
3) Liebig's Annal. 247 S. 122.

sphäre allgemein sich chemisch betheiligt in der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen unter vorübergehender Bildung von Cyan oder Cyanwasserstoff; Stickstoff und Kohlenstoff können sich also bei hoher Temperatur mit einander verbinden, wie Morren (Lieb. Ann. 103 S. 231) behauptete.

Angebliche Gasexplosion in Friedenshütte (vgl. J. 1887. 318). — Zunächst ist zu bemerken, dass die Angabe von Leo[1]) es seien der Friedenshütte Schwierigkeiten wegen der ferneren Verwendung von Hochofengasen gemacht, sich als ungenau ergeben hat[2]), wie der Commissionsbericht der Eisenhüttenleute bemerkt[3]).

Glasenapp[4]) berechnet eine Druckwirkung der explodirenden Hochofengase von 5,5 Atm. — Dazu bemerkt Verf.[5]): Dass selbst bei der hier vorausgesetzten denkbar günstigsten Mischung ein derartiger Druck nicht entstehen kann, wie Bunsen durch Versuche gezeigt hat (Gasom. Method. S. 3), ist der erheblichen Zunahme der spec. Wärme und der geringen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung zuzu-

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1887 S. 430.

2) H. Minsen macht auch entsprechende Mittheilung in der Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 30; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 85, leitet dieselbe aber in folgender Weise ein: „Obschon in derselben Versammlung seitens des Unterzeichneten die Unrichtigkeit dieser Darstellungen erwiesen (? F.) worden ist, kehrt dieselbe doch in einer Anzahl von Fachblättern, u. a. auch in d. Bl. wieder.

Es scheint daher, dass es den Herren Interessenten in der Kattowitzer Versammlung hauptsächlich darauf angekommen sei, diese unrichtigen Vorstellungen absichtlich zu erregen und möglichst weit zu verbreiten.

So bietet deren Wiedergabe in d. Bl. der Zeitschrift f. d. chem. Industrie des Herrn F. Fischer in Hannover in Heft 23 S. 298 eine willkommene Gelegenheit zu einem Angriffe gegen den Unterzeichneten und den von ihm geleiteten Verein.

Wenn nun schon die dortigen Auslassungen einer ernsten Widerlegung nicht bedürfen, so sei es dem Unterzeichneten doch gestattet, dem geschätzten Leserkreis d. Bl. den wahren Sachverhalt mitzutheilen". . . .

Obgleich Minsen weiss, dass der Bericht über die fragliche Versammlung (Zeitschrift d. Ver. deutscher Ing. 1887 S. 1049) erst am 26. November erschienen ist, während meine Mittheilungen bereits am 14. Oktober gemacht wurden (Zeitschrift d. Ver. deutscher Ing. 1888 S. 16), jedenfalls schon am 26. November gedruckt waren, da die betreffende Nummer der Zeitschrift f. d. chem. Industrie am 1. December ausgegeben ist, spricht er die obige Unwahrheit aus.

Während ferner in wissenschaftlich gebildeten Kreisen zwischen Person und Sache unterschieden wird, sucht Minsen die Ansicht zu verbreiten, meine Widerlegung seiner phantastischen Darstellung der fraglichen Kesselexplosion — die Behauptung Minsen's, dass meine Ausführungen einer ernsten Widerlegung nicht bedürfen, überlasse ich dem Urtheile eines jeden denkenden Fachmannes — sei gegen ihn persönlich gerichtet.

Die Sache, d. h. die vorkommenden falschen Untersuchungen (J. 1887. 201) und falschen Gutachten des Herrn Minsen werde ich — soweit es für die Leser des J. beachtenswerth erscheint — auch ferner kritisch besprechen, die Person Minsen's ist mir vor wie nach vollständig gleichgiltig!

Ferd. Fischer.

3) Vgl. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 118 Sp. 2.

4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 16.

5) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 17.

schreiben. Im vorliegenden Falle kommt aber noch in Betracht, dass die Hochofengase 8 bis 15 Vol.-Proc. Wasserdampf enthalten, dass ferner das Gasgemisch unter den Kesseln, bevor es zur Entzündung kam, erheblich, wohl auf 500°, erwärmt, d. h. auf etwa das Dreifache des ursprünglichen Volums ausgedehnt wurde. An eine Druckwirkung von 5 Atm. ist daher gar nicht zu denken, unter vorliegenden Verhältnissen wohl unter 1 Atm. Wie wenig brauchbar derartig berechnete Drucke für die Verbrennung von Gasgemischen in Kanälen sind, ergeben auch die Versuche von Frese u. d. Verf. [1]). Vergleicht man die Diagramme Fig. 6 bis 9, Textblatt 13, berücksichtigt, dass Leuchtgas einen Brennwerth von 6000 W.-E. (gegen 800 der Hochofengase) hat, so ergibt sich, dass der wirklich erzielte Höchstdruck kaum $^1/_8$ des berechneten beträgt. Dazu kommt, dass der Druck ganz allmählich ansteigt. Hätten sich also wirklich unter den Kesseln brennbare Gasgemische angesammelt und entzündet (was übrigens sehr unwahrscheinlich ist), so würde, wie bereits (J. 1887. 321) erwähnt, höchstens das Mauerwerk herausgedrängt, aber nimmermehr ein Dampfkessel fortgeschleudert sein. — Th. Peters [2]) bezweifelt ebenfalls, dass diese Zerstörung durch eine Gasexplosion bewirkt sei.

Besonders beachtenswerth ist der Commissionsbericht des Vereins deutscher Eisenhüttenleute. Demselben seien folgende Angaben entnommen:

„Wesentlich in dem Berichte des schlesischen Dampfkessel-Revisionsvereins (Minsen) ist die Annahme, dass die anfängliche Ursache der stattgehabten Explosion im Schadhaftwerden eines oder mehrerer Dampfkessel zu suchen sei, ohne Halt dagegen die Begründung der Art und Weise, wie die angenommene Gasexplosion bei jenen Kesseln eingeleitet worden sein soll, und nicht ausgesprochen, wie bei den übrigen Kesseln die Entstehung der Gasexplosion gedacht worden ist. Ein Zweifel kann darüber nicht herrschen, dass der schlesische Verein trotz der Annahme des Defektwerdens einiger Kessel den Hauptanstoss in einer grösseren Gasexplosion gesucht hat, und wird deshalb seine Ansicht durch die Erklärung der Oberingenieure verschiedener Dampfkessel-Revisionsvereine gedeckt, welche eine unter sämmtlichen Dampfkesseln gleichzeitig stattgefundene Gasexplosion annehmen. —

Während des regelmässigen Betriebes ist eine Gasexplosion von einiger Wirkung unmöglich; um eine Erklärung zu versuchen, muss zu Annahmen gegriffen werden und zwar ist vorauszusetzen, dass entweder das für sich brennende Gas erlosch oder ausblieb und sich später wieder entzündete. Der erste Fall dürfte bei der hohen Entzündungstemperatur und der verhältnissmässig geringen Verbrennungstemperatur bei dem einen oder anderen Kessel zeitweilig für Momente nicht fraglich sein, spricht doch auch die in Friedenshütte für nothwendig erachtete Unterhaltung eines Rostfeuers dafür, dagegen muss es als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass das Erlöschen der Gase in sämmtlichen Feuerungen gleichzeitig oder fast gleichzeitig eintreten konnte, wenn nicht zu der ferneren Annahme geschritten wird, dass das vorher brennbare Gas nun auf einmal unter den obwaltenden Zuständen unverbrennlich wurde, sei es durch verminderte Dichte, sei es durch unpassende Zusammensetzung. Bei einem Betriebe mit drei Hochöfen und reichlicher Maschinenkraft ist Beides nicht wohl anzunehmen und wird aus

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1886 S. 876.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 118.

gleichem Grunde auch die Annahme unwahrscheinlich, dass das Gas ausgeblieben sei.

Wird nun trotz der vielen entgegenstehenden Gründe doch die Annahme des Ausbleibens der Gichtgase aufrecht erhalten, womit gleichzeitig dem Erlöschen der Mischung von Gichtgas und Luft Rechnung getragen wird, so kann hieraus eine Explosion von der Intensität, wie sie zur Herbeiführung der Verwüstung auf Friedenshütte nothwendig erscheint, noch nicht gefolgert werden.

Wird berücksichtigt, dass nur dann die Verbrennung eines Gasgemisches einen explosionsartigen Charakter annimmt, wenn sie eine plötzliche oder wenigstens sehr rasche ist, so kann unter gewöhnlichen Verhältnissen bei Dampfkessel-Feuerungen mit Hochofengichtgasen nicht die Rede davon sein, weil die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung der vorhandenen Gase eine zu geringe ist, ausserdem aber auch die Verbrennungen nicht im abgeschlossenen Raume erfolgen."

Unter der Voraussetzung, dass die Hochofengase 5,7 Vol.-Proc. Kohlensäure, 22,8 Proc. Kohlenoxyd, 12,3 Proc. Wasserdampf und 59,2 Proc. Stickstoff enthielten, ergeben sich für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung zu

t = 100°	zu	0,59	Meter
300°	"	1,06	"
500°	"	2,27	"
700°	"	9,00	"
725°	"	13,00	"

„Es ist ersichtlich, dass die Erwärmung der Friedenshütter Gasgemische sehr weit getrieben werden muss, um zu einer nur einigermaassen beachtenswerthen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung zu gelangen . . .

In neuester Zeit angestellte Untersuchungen auf der Ilseder Hütte ergaben bei einer in der Beheizung mit der Friedenshütter Kesselanlage vergleichbaren Anlage, dass bei normalem Betriebe die Temperatur des Gasstromes in 1,8 Meter Entfernung von den Gasdüsen 745° und in 17,1 Meter Entfernung 470° betrug. Wurde der Gasschieber geschlossen, nachdem vorher das vorhandene Koksfeuer vollständig gedeckt worden war, und wurde die Feuerthüre geschlossen gehalten, so zeigte sich in der 5. bis 11. Minute nach dem normalen Betriebe die Temperatur vorn zu 329°, hinten zu 266°, in der 16. bis 22. Minute vorn zu 331°, hinten zu 229° und in der 27. bis 33. Minute vorn zu 270°, hinten zu 229°.

In einer zweiten Versuchsreihe, bei welcher das Koksfeuer nach seinem Durchbrennen aufs neue gedeckt, also die Feuerthüre geöffnet wurde, fanden nachstehende Verhältnisse statt: Bei Gaszutritt war in 5,5 Meter Entfernung von der Gasdüse die Temperatur 727° und in 17,1 Meter Abstand 469°.

Nachdem der Gasschieber geschlossen worden war, und nun nur Luft und Verbrennungsprodukte der Koksfeuerung abstrichen, fand während der 5. bis 11. Minute nach dem normalen Betrieb vorn eine Temperatur der Luft von 130° und hinten von 215° statt und während der 16. bis 22. Minute vorn 146°, hinten 198°.

Von den angeführten Gesichtspunkten aus, sowie nach diesen Ermittlungen erscheint es fraglich, ob für einige Zeit erloschenes oder ausgebliebenes Gas nach seinem Wiedererscheinen bei der Kesselheizung der Friedenshütte sich auf seinem Wege zum Fuchs wieder entzünden konnte, und wäre nur dann eine Möglichkeit hierzu vorhanden gewesen, wenn entweder das Brenngas sich in seiner Zusammensetzung geändert hätte, oder durch Flugfeuer die zur Entzündung erforderliche Temperatur geboten worden wäre oder endlich Oxydationen unter Feuererscheinungen sich vollzogen hätten. Der letzte Fall kann wohl hier, wenngleich er sich bei Staubkästen eingestellt hat, vernachlässigt werden, dagegen liegt die Möglichkeit der ersten Fälle vor. Wäre nämlich das Rostfeuer mittels des Schürhakens aufgebrochen worden, so hätten sich je nach dem Stadium der Entgasung mehr oder weniger kohlenwasserstoffhaltige Destillationsprodukte entwickeln können, auch ist bei einigermaassen starkem Zuge die Fortführung von hellglühendem Brennmaterial nicht abzuleugnen; fasst man jedoch die hierbei obwaltenden Ver-

hältnisse ins Auge, so müssen Entzündungserscheinungen, wie sie zu Explosionsvorgängen erforderlich sind, als ausgeschlossen bezeichnet werden. . . .

Es wurde eingangs die Explosivität zu 4,55 Atm. angegeben. Selbstverständlich kann solcher Druck niemals in einer Kesselfeuerungsanlage auftreten, weil, wie vorhin ausgeführt, die Entzündungsgeschwindigkeiten nie übermässige sein können, dann aber auch die Verbrennungen nicht vollständig oder bei constantem Volumen stattfinden, sei es dadurch, dass die Gase in den Kanälen expandiren oder abgesaugt werden, oder durch geöffnete Thüren oder abgedrücktes Kesselmauerwerk entweichen.

Aussergewöhnliche Verbrennungen in Kesselfeuerungen oder Zügen haben, so viel bis heute bei Verwendung von Hochofengichtgasen bekannt geworden ist, nie einen heftigen Charakter geäussert, sondern sind mit geringer Druckentfaltung als Verpuffung verlaufen, und wenn man auch vorgekommenen Zerstörungen bedeutende Kräfte unterzulegen geneigt war, so zeigte doch ein näheres Eingehen auf den Verlauf, dass nur unwesentliche Druckäusserungen stattgefunden hatten. Ganz anders müssen die Kräfte gedacht werden, welche Verwüstungen, wie solche sich bei der Friedenshütte gezeigt haben, hervorbringen konnten. . . .

Es wurde bereits angeführt, dass zur Erzeugung explosionsartiger Verbrennungserscheinungen hohe Vorwärmung der Gichtgasgemische erforderlich ist, und darf angenommen werden, dass mindestens 600° bis 700°, wenn nicht noch mehr bei der hohen Entzündungstemperatur vorhanden sein müssen, um einen nur einigermaassen bemerkbaren Effect bei nicht abgeschlossenen Räumen in Art des ersten Kesselzuges hervorzurufen. Da nun der Inhalt des ersten Zuges 16,8 Kubikm. beträgt, so berechnet sich das auf 0° reducirte Gasgemisch zu 5,2 bis 4,7 Kubikm. und dessen aufgespeicherte Wärme zu 2530 bis 2430 Cal., welche sich aus der latenten und der durch Erhitzung aufgenommenen Wärmemenge zusammensetzen. Trotzdem hier in einer Weise Voraussetzungen herangezogen worden sind, welche in der Wirklichkeit niemals beobachtet werden können, lässt sich aus jener Wärmemenge eine Arbeit von nur 1 073 000 bis 1 030 000 Meterkilogrm. herleiten, und da diese nur zu einem geringen Theile zur Ausführung gelangen konnten, so ist die Annahme ausgeschlossen, dass in Folge der angenommenen G a s e x p l o s i o n die Kessel zu den beobachteten Entfernungen fortgeschleudert worden sind.

Es bleibt, um die Einleitung der Katastrophe durch Gasexplosion zu erklären, nur übrig, anzunehmen, dass in Folge einer stattgehabten Explosion die Kessel etwas gehoben worden seien und dann beim Niederfallen zertrümmerten.

Dies wäre, wenn die vorhin gemachten Voraussetzungen stattgefunden hätten, immerhin möglich gewesen und fände dann auch der weitere Verlauf des Unfalls in der sekundären Kesselexplosion seine theilweise Erklärung, indessen muss auch solche Kraftäusserung einer Gasexplosion nach den Erfahrungen der anwesenden Hochofeningenieure in Abrede gestellt werden, weil gerade die Voraussetzungen mangeln, welche Explosionen von der erforderlichen Intensität bedingen könnten. . . .

Wird die Einleitung zur Katastrophe in ähnlicher Weise gedacht, wie der schlesische Dampfkessel-Revisionsverein annimmt, also in dem Defektwerden eines Kessels und einer sich anschliessenden Dampfkesselexplosion, und wird der Ausgangspunkt in die Kessel 6 oder 7 gelegt, so folgert sich aus der Flugbahn der Trümmer beider Kessel, dass die Haupt-Dampfleitung oberhalb jener Kessel zerstört werden musste. Bei dem grossen Durchmesser jener Leitung kamen durch den beiderseitig ausströmenden Dampf so bedeutende Reactionswirkungen zum Ausbruch, dass die noch liegengebliebenen Aeste der durchbrochenen Leitung fortgeschleudert wurden und nun die Dampfräume sämmtlicher noch vorhandenen Kessel sich gleichzeitig durch Oeffnungen von mindestens 0,16 Meter Durchmesser entlasten mussten. Bei 4,5 Atm. Ueberdruck konnten pro Sekunde 6,5 Kilogrm. Dampf oder 2,77 Kubikm. entweichen, das ist mehr als der halbe Inhalt des Dampfraumes. . . .

Waren aber die Kessel gerissen, so konnten oder mussten durch eintretende Kesselexplosionen oder durch das ausströmende Wasser die Effecte erreicht werden, welche sich in dem Bild der Zerstörung gezeigt haben.

Diese Behandlung des Vorganges ist eine natürliche, ungezwungene (vgl. Zeitschrift f. angew. Chem. 2 S. 325. d. Ref.) und kann es ganz freigestellt bleiben, ob bei dem Ausgangskessel die anfängliche Ursache der Kesselexplosion in Wassermangel, einem Kesselbruch oder in einer, wenn auch unmöglichen Gasexplosion von erforderlicher Intensität gesucht wird; sie legt das Centrum ausschliesslich in den Kessel Nr. 7, erklärt die Entfernung der Kessel von ihren Lagern durch das Freiwerden ungeheurer Wärmemengen (1 510 000 Cal. entsprechend 640 000 000 Meterkilogrm. pro Kessel). . . . .

Die Commission erachtete eine breitere Behandlung der Sache vorläufig als nicht nothwendig und hielt den Austausch der bisherigen Ansichten und Erfahrungen für hinreichend, um Ihrem Vorstande den nachstehenden Beschluss zu unterbreiten:

Mit Bezug auf den am 24./25. Juli 1887 auf Friedenshütte stattgehabten Unfall, dessen Ursache mit Explosion von Hochofengasen in Verbindung gebracht worden ist, beschliesst die Versammlung:

> Der Verein deutscher Eisenhüttenleute hält die Entstehung des Unfalls durch eine Explosion von Gichtgasen auf Grund der Erfahrungen seiner Mitglieder für ausgeschlossen."

Der Commissionsbericht wurde der Generalversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 5. Februar 1888 vorgelegt, welche von etwa 430 Theilnehmern besucht war [1]. Minsen versuchte auch hier wieder die Gasexplosion zu vertheidigen. Prött, Häge und Lürmann bestritten dieses entschieden; bei der Abstimmung wurde der Schlusssatz der Commission fast einstimmig angenommen. —

Der Verein kommt also zu denselben Schlussfolgerungen wie Verf. (J. 1887. 321), geht sogar noch etwas weiter, indem er die Entstehung des Unfalles durch eine Explosion von Gichtgasen für ganz ausgeschlossen hält, während Verf. die Einleitung der Dampfkesselexplosion durch eine Gasexplosion nur als unwahrscheinlich bezeichnete. Wenn man berücksichtigt, wie häufig bei allen Gasfeuerungen die Gase explodiren, wie z. B. bei der Verwendung der Generatorgase des Wassergasverfahrens bei jeder Umsteuerung eine Gasexplosion unter dem Dampfkessel eintritt, so wird man zugeben, dass eine Explosion von Gichtgasen einem guten Dampfkessel nichts schaden kann. Ist aber der Kessel so mangelhaft, dass er durch eine solche Verpuffung zum Bruch gebracht wird, so erscheint es nicht wesentlich, ob dieser letzte Anstoss durch die Explosion von Gichtgasen gegeben ist oder durch Zerreissen einer der Nähte u. dgl. (Vgl. S. 133.)

Gutachten des Centralverbandes der preussischen Dampfkessel-Ueberwachungsvereine. Das Gutachten betont zunächst, dass der Unglücksfall wohl niemals ganz aufgeklärt werde und es, wenigstens vorläufig, unmöglich erscheine, eine vollgiltige, nicht angreifbare Erklärung aufzustellen [2]. Es wird dann die Explosion be-

1) Vgl. Stahl und Eisen 1888 S. 174.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 276.

sprochen und ausgeführt, dass Wassermangel u. dgl. unwahrscheinlich gewesen wären. Dann werden Analysen von Hochofengasen gegeben, welche theilweise für vorliegenden Fall nicht passen. Die Möglichkeit, dass Gase aus Kokshochöfen nur 0,6 Vol.-Proc. Kohlensäure, oder andererseits 12 Proc. Kohlensäure und 4 Proc. Kohlenwasserstoffe enthalten, muss Verf. bezweifeln. — Der Bericht kommt dann zu folgendem Schluss:

„Unter den mehrfach erwähnten Kesseln der Mittelpartie ist durch irgend eine Ungehörigkeit oder Nachlässigkeit in der Bedienung der Feuer die Gasexplosion verursacht worden, so dass es nicht einmal der Annahme bedarf, dass bei allen Kesseln gleichzeitig [1]) die Explosion der Gase eingetreten ist, weil die Wirkung der Explosion eines solchen Gasgemisches unzweifelhaft bedeutend grösser ist, wie bei Vorhandensein reiner Hochofen-Gichtgase.

In der Stunde von 12 bis 1 Uhr ist es bei Nachtschicht ebenso wie bei Tagschicht allgemein üblich, dass die Arbeiter ihr Essen einnehmen, so dass eine äussere Veranlassung zu einer sehr starken Beschickung der Feuer und damit der Grund zu einem Erlöschen der Hochofengase bei einem oder mehreren Feuern gegeben war. Die zur Verwendung gekommene Kohle war nur Staubkohle, welche jedenfalls auch nass verfeuert werden musste, wobei ein vollständiges Abdecken sehr leicht eintritt, wie dies die Erfahrung schon oft constatirt hat. Die Luftzufuhr wird alsdann verhindert und in Folge des mangelnden Sauerstoffes die Flammen zum Erlöschen gebracht.

Strömten nun während der Zeit dieses Todtliegens bei den derartig abgedeckten Feuern die Hochofengichtgase weiter in den Herdraum ein, was als selbstverständlich angenommen werden muss, so konnten sich dieselben vorn nicht mehr entzünden, zumal dieselben thatsächlich durch die lange Leitung stark abgekühlt waren; sie mischten sich mit den Destillationsprodukten der auf dem Rost liegenden Kohle und bildeten so in den Zügen ein leicht entzünd- und explodirbares Gasgemisch.

Wie die Entzündung dieses Gemisches nun stattgefunden, ob vom Rost, vom Mauerwerk oder vom Fuchs aus, wollen wir nicht entscheiden, da mehrere Fälle möglich sind.

In beiden angenommenen Fällen der Gasexplosion war die Wirkung auf die Kessel die gleiche.

Der Stoss, welchem die Oberkessel in der unteren Hälfte bei der Explosion ausgesetzt waren, riss die Oberkessel an den hinteren Verbindungsrohren, welche noch von altem Blech waren, von ihren Unterkesseln ab, der hierdurch gebildete freie Ausströmungsquerschnitt bedingte einen schnellen Druckausgleich, in Folge dessen die Oberkessel und auch die Unterkessel in der Richtung nach vorn geschleudert wurden. Selbstverständlich mussten die Oberkessel als die mehr freiliegenden und weil in ihnen das Quantum der aufgespeicherten, also auch frei werdenden Wärme wesentlich grösser war als in den Unterkesseln, auf weit grössere Entfernungen geworfen werden als diese, die zudem noch in den Unterzügen lagen und einem Wegschleudern somit grösseren Widerstand entgegensetzten. In den Unterkesseln trat ausserdem die Stosswirkung nicht in dem Maasse auf, weil bei ihnen dieselbe von allen Seiten erfolgte.

Aus den von uns geschilderten Vorgängen könnte gefolgert werden, dass Gasexplosionen leichter eintreten könnten, als dies thatsächlich der Fall ist. Zu einer Gasexplosion mit dem Maximum bez. mit einer namhaften grösseren Wirkung gehört das Zusammenwirken aller für dieselbe günstigsten Umstände. Wäre das nicht der Fall, so müsste die Statistik schon wiederholt derartige Unglücksfälle zu verzeichnen haben, was thatsächlich nicht der Fall ist. Wir können uns auf die Erläuterungen der günstigen Umstände nicht einlassen, weil das bei der Ver-

1) Das wäre doch auch undenkbar. Ref.

schiedenartigkeit der Gase zu weit führen würde. So viel steht aber fest[1]), dass selbst an sich harmlose Gase, wie Hochofengichtgase, unter Umständen weit heftigere Wirkungen bei der Explosion zeigen, wie dies bei den so oft im Betriebe vorkommenden Verpuffungen der Fall ist.

Es liegt somit kein Grund vor, in Folge der Friedenshütter Explosion die Verwendung der Hochofengichtgase irgend wie zu erschweren, umsomehr, als es bewährte Einrichtungen gibt, welche die stete Entzündung der Gase gewährleisten[2]).

Wir resumiren unsere Betrachtungen zum Schlusse wie folgt:

„Durch ein unglückliches Zusammentreffen ist eine explosible Mischung „von Gasen und Luft in den Kesselzügen entstanden und plötzlich entzündet. Die „Wirkung der Explosion der Gase hat eine örtliche Trennung der Kesseltheile ver„anlasst, welches bei der grossen Länge der Kessel, bei ihrer Construction und bei „der geringen Qualität des Materials verhältnissmässig leicht erfolgen konnte. „Die Explosion der Gase bildete den Anlass zur Erschütterung und zum Reissen „der Kessel.“ —

Diese (aber keineswegs einwurfsfreie) Erklärung des Unfalles beseitigt thatsächlich die Erklärungen Minsen's und ändert die der anderen sechs Oberingenieure wesentlich ab; sie ist aber noch so ungenügend begründet, dass sie gegen den Bericht der Eisenhüttenleute kaum in Betracht kommen kann. Es wird denn auch von anderer Seite[3]) hervorgehoben, dass die Zerstörung durch die schlechten Bleche viel einfacher zu erklären sei.

A. Bauer[4]) kommt zu folgendem Ergebniss: Wenn man annimmt, dass die einfachste und natürlichste Erklärung, wenn sie mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmt, auch die wahrscheinlichste ist, so kann man die Dampfkesselexplosion auf Friedenshütte — was ihren Beginn und ihre Ursache betrifft — als eine intensivere Wiederholung des daselbst im März 1886 eingetretenen Bruches einer Rundnaht bezeichnen.

Dampfkesselfeuerung für Hochofengase[5]). Die durch die gewaltige Dampfkesselexplosion in Friedenshütte bei Morgenroth zerstörte Dampfkesselanlage ist in folgender Weise mit sogen. Sicherheitsdampfkesseln nach J. G. Schmidt ersetzt (Fig. 35 bis 38 S. 140). Das Gas tritt aus der Hauptleitung, welche, hinter den Kesseln liegend, das Kesselhaus in der ganzen Länge durchzieht, durch ein mit Drosselklappe versehenes senkrechtes Rohr von 470 Millimeter Weite in die Kammer *i*, in welcher der mitgeführte Zinkstaub sich zum Theil ablagert. Durch die beiden Ventile *k* tritt dasselbe dann in die Verbrennungskammern *l* und wird mit der durch die Kanäle *n* einströmenden vorgewärmten Luft gemischt. Die Verbrennungskammern werden so heiss und bleiben so glühend, dass sich das Gas auch nach einer einstündigen Unterbrechung noch wieder entzündet. Eine Hilfsfeuerung ist zu diesem Zwecke also unnöthig; nur beim Anheizen eines neuen Kessels wird auf der Hilfs-

1) Wo und wann ist dieses festgestellt? Ref.
2) Darnach müssten solche auf der Friedenshütte also nicht vorhanden gewesen sein? Ref.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 652.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 637.
5) Stahl und Eisen 1888 S. 732.

feuerung *o* ein kleines Feuer zum Anzünden der Gase unterhalten. In der Verbrennungskammer und dem daran anschliessenden, nach oben gehenden Kanal vollzieht sich der Verbrennungsprocess vollkommen, und die Gase treten hinter dem Rost unten in den Kessel, im Vorderkessel

Fig. 35.

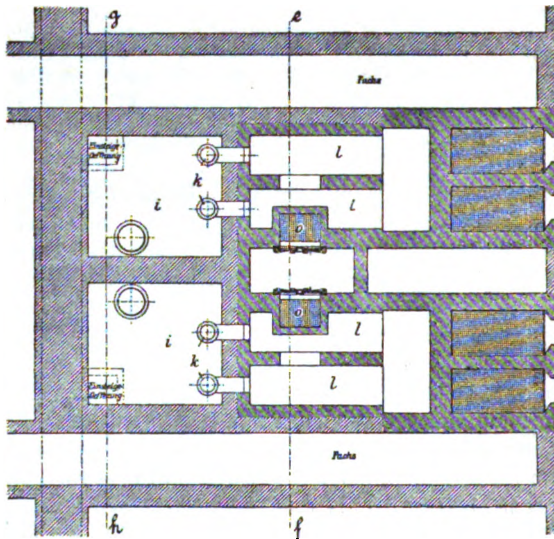
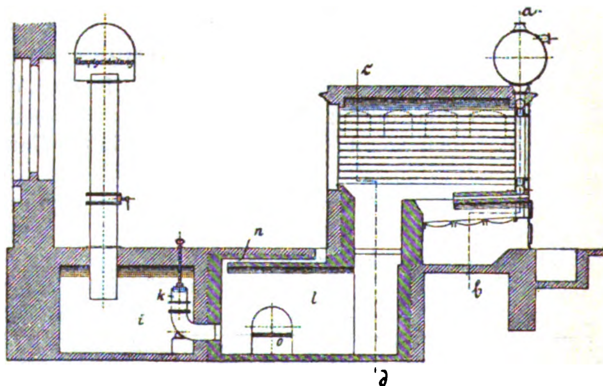


Fig. 36.



nach oben und im Hinterkessel nach unten dem Fuchs zuströmend. — Die Planrostfeuerung, mit welcher die Kessel ausserdem versehen sind, gestattet, dieselben auch mit Kohlen zu heizen und zwar sowohl in Verbindung mit der Gasfeuerung als ohne dieselbe. — Die Wärme der Gase

wird in den Wasserröhrenkesseln gut ausgenutzt, da die Heizflächen dünnwandig sind und eine starke Wasserbewegung im Vorderkessel im Verein mit der Gegenströmung im Hinterkessel die schnelle Durchleitung der Wärme in das Wasser bewirken. Der auf den Röhren sich ablagernde Staub, namentlich Zinkstaub, wird jeden zweiten Tag durch einen Dampfstrahl mühelos abgeblasen; die Röhren werden nach dieser Behandlung vollständig rein. Es ist dies namentlich für den oberschlesischen Industriebezirk von grosser Wichtigkeit, da durch den starken Zinkgehalt der Hochofengase die Heizflächen sehr bald mit einem starken filzigen, die Wärme schlecht leitenden Ueberzug bedeckt werden. — Das Speisewasser der Friedenshütte ist ein sehr schlechtes, so dass selbst die Grosswasserraumkessel daselbst stets alle 4 Wochen gereinigt werden müssen. Bei den Schmidt'schen Kesseln stellt sich die Reinigung insofern günstig, als in Folge der starken Wasserbewegung im Vorderkessel ein grosser Theil der festen Bestandtheile des Wassers im Dampfsammler sich als Schlamm ablagert und von hier regelmässig täglich abgeblasen werden kann. Ein Theil der Rohre, in denen sich hauptsächlich der feste Kesselstein ablagert, wird nach dem Aushauen derselben alle 6 Wochen, ein grösserer Theil alle 3 Monate und die sämmtlichen Rohre eines Kessels alle 6 Monate gereinigt, was sich durch Anwendung einer speciell für diesen Zweck gebauten Walzmaschine in kurzer Zeit leicht ausführen lässt. Da übrigens immer eine genügende Anzahl gereinigter Rohre in Reserve gehalten wird, die bei Gelegenheit der Reinigung gegen die incrustirten Rohre ausgewechselt werden, so ist

Fig. 37.

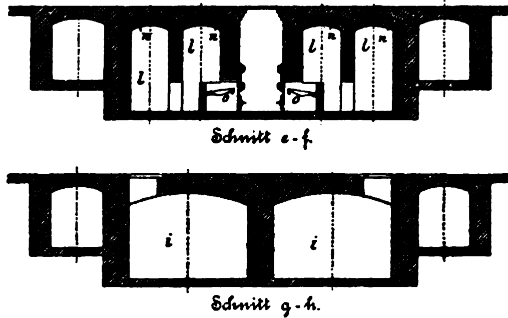
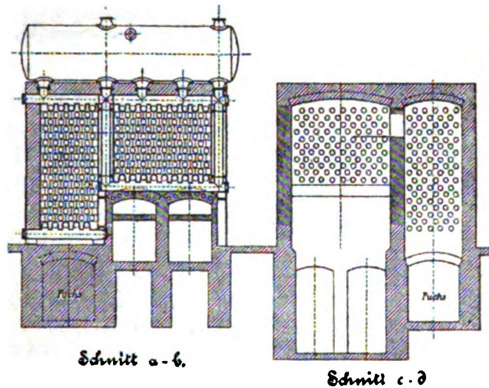


Fig. 38.



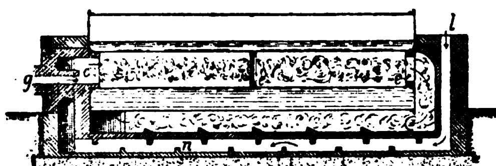
die Betriebsstörung durch die Reinigung eines Kessels auf 1 bis 2 Tage beschränkt.

Die Feuerung unterscheidet sich somit sehr wesentlich dadurch von der früheren (J. 1887. 321), dass hier die Gase erst dann mit den Kesselflächen in Berührung kommen, wenn die Verbrennung beendet ist, so dass hier das Mauerwerk des Verbrennungsraums *l* allerdings glühend erhalten werden kann. Damit scheint diese, für die Verwendung der Hochofengase so wichtige Frage erledigt zu sein.

Wasserstoffhaltige Generatorgase empfiehlt F. W. Lürmann[1]) für Hüttenbetrieb in Schacht-Gebläsegeneratoren mit Schlackenabfluss zu erzeugen.

Gasfeuerung für Dampfkessel nach Fr. Siemens wird von J. Head[2]) so ausgeführt, dass die Generatorgase bei *g* (Fig. 39) eintreten, die Verbrennungsluft bei *l*, um durch den mit entsprechenden Widerständen versehenen Kanal *n* nach vorn zu gehen und so vorgewärmt bei *c* mit den Gasen zusammenzutreffen. Das Flammrohr ist mit den bekannten Siemens'schen Ringen *e* versehen (vgl. J. 1885. *1304).

Fig. 39.



Verbrennung unter constantem Volumen bezeichnet C. Otto[3]) als neuesten Fortschritt der Feuerungstechnik. Er erinnert an die Vorschläge von St. Claire Deville (C. r. 67. S. 1089) und Bessemer (Dingl. 193. S. 367; 194 S. 307), die Verbrennung unter Druck stattfinden zu lassen und bespricht dann einen Verdampfungsversuch: Der Kessel verdampfte mit 1 Kilogrm. Kohle, deren Brennwerth zu 6600 W.-E. ermittelt war, 9,097 Kilogrm. Wasser bei 4,6 Atm. Dabei waren der Feuerung 13,66 Kilogrm. Luft zugeführt.

„Die Temperatur der Essengase betrug 200°. Von der in der Feuerung entwickelten Wärme wurden zur Dampfbildung verwendet = W.-E. 5349,5, wogegen die Verluste betrugen:

a) durch die heiss abziehenden Essengase . . .	639,4	
b) durch unverbrannt gebliebenene Kohlentheile	110,7	
c) durch übergerissenes Wasser	11,5	
d) durch Leitung und Strahlung	488,9	
		1250,5
		6600,0

Bei dieser Aufstellung ist der Verlust, welcher durch die Zugerzeugung, d. h. durch die Ueberwindung des auf der Feuerung lastenden Luftdruckes her-

1) Stahl und Eisen 1888 S. 831.

2) Journ. of Gaslight 50 S. 1134.

3) C. Otto: Verbesserung der Gasfeuerungen durch Einführung einer Verbrennung unter constantem Volumen. (Berlin, C. Heymann.) D.R.P. Nr. 41 059.

beigeführt wird, unberücksichtigt geblieben. Da 1 Kilogrm. Luft zur Erwärmung um 1° =

bei constantem Druck	0,23751 W.-E.
und bei constantem Volumen	0,16847 „
gebraucht, so werden	= 0,06904 W.-E.

zur Arbeitsleistung verwendet.

Bei 13,66 Kilogrm. Luft verschwinden daher bei jeder Temperaturerhöhung um 1° in der offenen Feuerung 0,9430864 W.-E. Da die Feuertemperatur bei dem geringen Luftüberschuss auf mindestens 1800° angenommen werden muss, so beträgt der Verlust durch die Arbeit, welche die Ueberwindung des Atmosphärendruckes erfordert — von der geringen, durch die Kohlensäureentwicklung herbeigeführten Veränderung der Wärmecapacität abgesehen — 1700 W.-E. Da die in den Essengasen zurückbleibende Wärme bei constantem Druck berechnet worden ist, so kommen — nach dem obigen Verhältniss — als bereits berücksichtigt etwa 188 W.-E. in Abzug. Werden die verbleibenden 1512 W.-E. den Wärmeverlusten von 1250,5 W.-E. und der calorimetrisch bestimmten Gesammtwärme von 6600 W.-E. hinzugerechnet, so ergibt sich auf 8112 W.-E. ein Verlust von 2763 W.-E.

Bei der Bestimmung des Brennwerthes ist der durch die Zugerzeugung herbeigeführte Wärmeverlust von jeher unbeachtet geblieben. Die benutzten Calorimeter sind offene Feuerungen im Kleinen."

Otto beruft sich auf frühere Arbeiten des Ref. (Dingl. 234 S. 390; 258. S. 330), so dass zunächst seine irrthümlichen Angaben richtig gestellt werden mögen. — Von einer „Zugerzeugung" im Calorimeter ist doch keine Rede. Die Gase entweichen mit fast genau derselben Temperatur, mit welcher sie eintreten; bei der Verbrennung von Kohlenstoff entweicht für jedes Liter eingeführten Sauerstoff auch 1 Liter Sauerstoff + Kohlensäure, d. h. hier entspricht die Wärmeentwicklung thatsächlich der Verbrennung bei constantem Volum (und Druck), da die während der Verbrennung in Arbeit umgesetzte Wärme bei der Abkühlung innerhalb des Apparates doch wieder als Wärme auftreten muss. Dass dieses der Fall ist, ergibt übrigens auch der Vergleich mit dem Berthelot'schen Apparate (vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 404). — Ebenso hat Otto übersehen, dass die Gase aus der von ihm erwähnten Dampfkesselfeuerung nicht mit 1800° entweichen, sondern mit nur 200°, dass somit der Verlust nur $^1/_9$ ist; 1700 : 9 sind aber 188. Die bisherige Art der Berechnung von Feuerungen sind somit doch richtig. (Vgl. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 13. Aufl. S. 71.)

Otto empfiehlt einen Dampfkessel, in dessen sehr weiten Flammrohren eine Druckpumpe angebracht ist, welche die atmosphärische Luft unter 4 Atm. Ueberdruck in den, in demselben Flammrohre befindlichen Feuerraum bläst, welcher mit Koks gefüllt ist. Die Verbrennungsgase gehen durch sehr kurze enge Rohre, dann durch ein kleines Wassergefäss, um nun sammt dem mitgeführten Wasserdampf in den Treibcylinder einer Maschine zu treten. — Der Vorschlag erscheint wenig vortheilhaft. Zunächst ist zu berücksichtigen, dass hier die Verbrennung keineswegs unter constantem Volum stattfindet — das ist nur bei dem Berthelot'schen Stahlcylinder der Fall — sondern nur unter constantem Druck, nur ist dieser hier fünfmal so hoch, als in gewöhnlichen Feuerungen. Berücksichtigt man, dass durch eine gewöhnliche Dampfkesselfeuerung schon

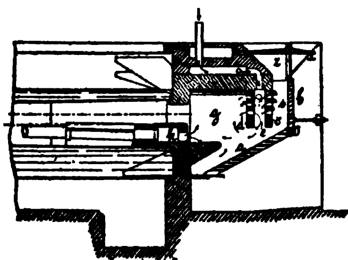
84 Proc. der Gesammtwärme ausgenutzt werden (J. 1885 S. 1298), so wird diese Druckfeuerung doch wohl nicht vortheilhaft sein können. Eher wäre schon der Vorschlag, eine Gasfeuerung unter Druck für Tiegelöfen zur Erzeugung besonders hoher Temperaturen zu erwärmen [1]).

Ueber die Ausnutzung der Verbrennungswärme in Flammöfen macht K. Eichhorn [2]) (oberflächliche) Betrachtungen.

Grubengas, welches bis jetzt wegen Bildung von Schlagwettern gefürchtet wird, will Hilt [3]) als Brennstoff verwerthen. Er empfiehlt, das Grubengas in der Grube in der Weise aufzufangen, dass ein System von eisernen Röhren vom Tage nieder durch die ganze Grube geführt und an den Ortsstössen mit Saugvorrichtungen versehen wird, welche das Grubengas dort an der Firste einsaugen, wenn über Tage durch eine kräftige Luftpumpe in dem ganzen Röhrensystem eine genügend starke Verdünnung der Luft erzeugt wird. Es gelingt, aus einer Steigerabtheilung der Königsgrube, welche etwa 100 Tonnen täglicher Förderung hat und worin im ganzen etwas weniger als 100 Arbeiter beschäftigt sind, in der Minute 0,6 bis 0,8 Kubikm. Grubengas herauszusaugen, und zwar als ein Gemisch von 92 bis 94 Proc. Luft mit 6 bis 8 Proc. Grubengas, während der Wetterstrom in der Grube nur mehr 0,25 Proc. Grubengas und noch weniger enthält. Das angesaugte Gasgemisch zeigt im Laufe des Tages nur wenig Schwankungen. Das Gas soll zu Heiz- und Leuchtzwecken verwendet werden. — Die praktische Durchführbarkeit dieser Vorschläge wird bezweifelt [4]), von A. Simon [5]) aber für möglich gehalten.

Bei der Halbgasfeuerung von E. Völcker (D. R. P. Nr. 44 039) ist der schachtartige Schwelraum *s* (Fig. 40), welcher vom Fülltrichter *z* aus minderwerthigen Brennstoff (Braunkohlen) empfängt, durch den verstellbaren Registerrost *b* und eine feuerfeste durchbrochene Doppelwand *cd* gebildet, in deren Zwischenraum *e* die in Kanälen des Gewölbes vorgewärmte Luft tritt, so dass die Kohlen glühend auf den Treppenrost *a* gelangen und das Gasgemisch im gewölbten Raume *g* verbrennt. *k* ist eine fernere Luftzuführung.

Fig. 40.



1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *517.
2) Stahl und Eisen 1888 S. 523.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1887 S. 727.
4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1887 S. 642.
5) Compt. rend. de la Soc. l'industr. minér. 1887 S. 100.

Sonstige Feuerungsanlagen.

Feuerfeste Roststäbe empfiehlt M. Cohen (*D. R. P. Nr. 44 998).

Polygonroste will H. Hartung (D. R. P. Nr. 43 019) sogar in Kesselheizthüren einsetzen.

Der Schüttfeuerungsrost von H. Schomburg & Söhne (D. R. P. Nr. 44 310) ist nicht empfehlenswerth, auch nicht der Schrägrost von L. Ph. Cohen (D. R. P. Nr. 41 144) oder der mit Wasser gekühlte Hohlrost von L. Müller (D. R. P. Nr. 43 049 u. 45 180).

Bei der Feuerung von Th. Lishman (D. R. P. Nr. 43 570) wird durch ein Dampfstrahlgebläse mit hohlkegelförmigem Mundstück *e* (Fig. 41) und Vertheilungskegel *d* Luft durch das Rohr *u* in die hohle Feuerbrücke *q r* geführt und von dort theils durch kleine Oeffnungen *v* in den Feuerraum *a*, theils durch einen gelochten blinden Rohrstutzen *b* in die abziehenden Feuergase geblasen, um eine rauchfreie Verbrennung zu erzielen (?).

Die Rauchverzehrung will G. E. Wéry (D. R. P. Nr. 41 136) in den Schornstein verlegen. (Der Vorschlag zeugt von völliger Unkenntniss der Verbrennungsvorgänge.)

Um die Anwendbarkeit der Tenbrink-Feuerung zu erleichtern, gehen nach Angabe der Maschinenfabrik Esslingen (D. R. P.

Fig. 41.

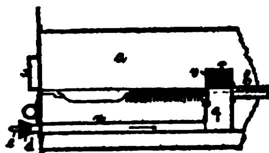
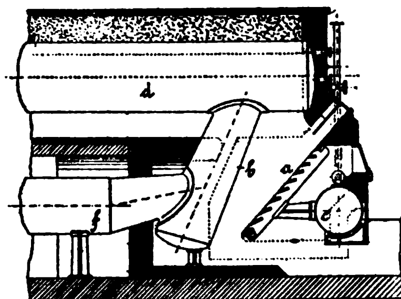


Fig. 42.



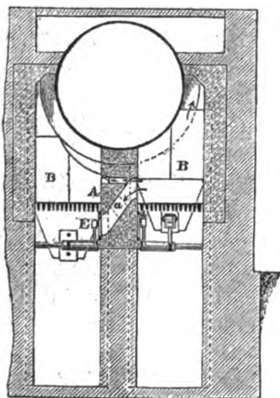
Nr. 40 823) von den Oberkesseln *d* (Fig. 42) die Rohre *b* schräg hinter dem Rost *a* herab und sind mit den Unterkesseln *f* zur Vermittlung lebhaften Wasserumlaufes verbunden. Die nach dem Heizerstande ausgestrahlte Wärme wird von dem Vorwärmer *c* aufgenommen.

In die weiten Wellrohrkessel wird nach Schulz Knaudt[1]) jetzt ein Einbau gemacht, welcher das Rohr in drei Kanäle zerlegt. (Ref. hält dieses nicht für eine Verbesserung.)

1) Glaser's Annal. 1888, 2 S. *69.

Bei der rauchverzehrenden Feuerung von Trilling (D. R. P. Nr. 40 389) ist der Planrost der Länge nach durch eine Wand *A* (Fig. 43) in zwei Theile getheilt. In der Wand sind Kanäle *a* angebracht, welche je nach der Stellung der Schieber *d* den über dem Rost befindlichen Raum der einen Seite mit dem unter dem Rost befindlichen Raum der anderen Seite in Verbindung bringen, wenn der erstgenannte Raum bei der Beschickung des Rostes durch den lothrecht beweglichen Schieber *B* von dem Feuerzuge getrennt ist. Die Bewegung der Schieber *B* und *d* geschieht gleichzeitig, sowie die Bewegung einer Riegelstange beim Verschliessen bezw. Oeffnen der Feuerthür mittels eines dreiarmigen, vom Heizerstande zu handhabenden Tritthebels *E*.

Fig. 43.



M. Schlepps (D. R. P. Nr. 43063) führt hinter der Feuerbrücke Luft ein, welche erst dort etwas vorgewärmt wird (so dass also die Wärme erst den Feuergasen selbst entnommen wird).

Nach G. Fischbach (D. R. P. Nr. 44 666) werden durch ein mittels Dampf-, Luft- oder Wasserstrahles betriebenes, hinter dem Fuchs angeordnetes Strahlgebläse die Feuergase zunächst behufs Russabsonderung in einen Wasserbehälter und dann zur Vorwärmung der Verbrennungsluft durch eine Heizkammer hindurchgetrieben. (Der Erfolg wird negativ ausfallen.)

Nach R. Marshall und L. Gye (D. R. P. Nr. 41 217) wird eine Verminderung des Luftzutrittes an dem vorderen Theile des Rostes dadurch bewirkt, dass unter diesem Theile eine feste oder bewegliche Platte angebracht wird, so dass die Luft theilweise durch den hinteren Theil des Rostes eintritt und theilweise durch den engen Raum zwischen Platte und Rost zurückströmt.

Bei der rauchverzehrenden Dampfkesselfeuerung von W. Kemmerich (D. R. P. Nr. 40 612) sollen die cylindrischen, durch ein Querrohr verbundenen Kesselkörper zur Anbringung von Rosten beliebiger Art benutzt werden. (Wie dadurch eine Rauchverhütung erzielt werden soll, ist nicht einzusehen.)

Feuerungen für Locomotivkessel untersuchte H. Gollner[1]).

Dampfkessel mit Koksheizung beschreibt Beyer[2]).

Die Verwendung flüssiger Heizstoffe für Schiffskessel bespricht ausführlich Busley[3]).

1) Dingl. 268 S. 397.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 1036.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 1013.

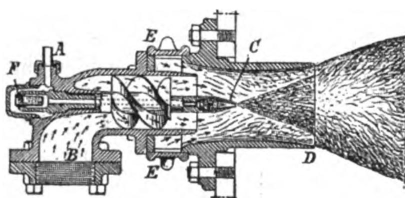
Versuche mit Theerfeuerungen im Vergleich mit andern Feuerungen ergaben nach L. T. Wright[1]) folgende Resultate:

Art des Brennstoffes	Zusammensetzung: Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Wasser	Asche	Sauerstoff	Berechnete Verdampfung von 0,454 Kilogrm. Brennstoff	Dauer der Kesselversuche	Durch den Versuch gefundene Verdampfung	Procent ausgenutzte Wärme
									Tage		
Nottingham Cannel-Kohle	67,0	5,6	1,2	1,0	7,6	6,6	11,0	12,27	11	8,78	71,56
Gaskohle	79,0	5,2	1,5	1,5	4,0	2,8	6,0	14,24	7	10,01	70,30
Cannel-Koks . . .	80,1	0,6	1,3	0,4	4,1	11,9	1,6	12,23	6	9,91	81,03
Gaskohle-Koks . .	89,0	1,0	1,0	1,2	1,2	5,2	1,4	18,83	6	11,15	80,62
Theer	80,2	7,0	0,8	0,5	—	—	11,5	15,06	7	12,71	84,40
Creosot	87,4	7,3	0,3	0,5	—	—	4,5	16,78	9	13,35	79,56

Die Feuerung für zerstäubte flüssige Brennstoffe der Aerated Fuel Company in Springfield (D. R. P. Nr. 42 690) ist für einen Röhrendampfkessel bestimmt. Das Oel wird durch Pressluft zwischen die Rohre gespritzt. (Die Einrichtung erscheint wenig empfehlenswerth.)

Erdölbrenner. Bei dem Cyclon-Brenner von L. Schutte u. Co.[2]) wird der flüssige Brennstoff aus einem Behälter durch eine kleine Dampfpumpe durch den Ansatz *A* (Fig. 44), und Trichter *F* in die Röhre *C* getrieben und tritt durch ein daran angebrachtes Mundstück aus. Dieses enthält eine Schraube, welche, durch das Oel in Drehung versetzt, dieses in äusserst feine Tropfen zertheilt. Die Luft tritt bei *B* ein, erhält durch eine zweite, grössere Schraube ebenfalls eine drehende Bewegung und vermischt sich bei *D* mit dem Oelnebel. Das Gemisch brennt mit leuchtender Flamme. Durch Ventil *E* wird die Luftmenge geregelt, welche durch einen zweiten Einlass in den Brenner gelangt.

Fig. 44.



Ofen zur Wiedergewinnung der Salze aus Laugen der Zellstofffabrikation. C. F. Dahl in Danzig (D. R. P. Nr. 44 284) beseitigt die beim Abdampfen der Kochlaugen entstehenden

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 35.
2) Industries 1888 S. 491.

übelriechenden Schweelgase dadurch, dass er die Verdampfung in drei verschiedenen Abtheilungen ausführt [1]).

Auf die Zugregler von De Dietrich (D. R. P. Nr. 40872), B. Göthert (D. R. P. Nr. 44365) und A. Bay (D. R. P. Nr. 44820) sei verwiesen.

Verdampfungsversuch. Scheurer-Kestner und Meunier-Dolfus [2]) untersuchten eine englische Steinkohle aus der Grafschaft Glamorgan, Nixom's Navigation genannt. Die Kohle enthält 3 bis 4 Proc. Asche und gibt 88 Proc. harten glänzenden Koks. Die Analyse ergab aschenfrei:

Kohlenstoff	90,27 Proc.
Wasserstoff	4,39 "
Schwefel	0,69 "
Stickstoff	0,49 "
Sauerstoff	4,16 "

Die bei der Verkokung entwickelten flüchtigen Theile enthielten:

Kohlenstoff	22,53 Proc.
Wasserstoff	34,96 "
Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel	42,51 "

Die calorimetrisch bestimmte Verbrennungswärme betrug 8848 und 8881, im Mittel 8864 W.-E., während nach der Dulong'schen Formel nur 8452 W.-E. berechnet werden (vgl. J. 1885. 1210).

Als diese Kohlen unter dem schon zu den früheren Versuchen verwendeten Kessel (J. 1885 1295), dessen Vorwärmer jedoch inzwischen geändert ist, verbrannt wurden, entwichen die Verbrennungsgase mit nur 129°. Die in einem Oel-Gasometer aufgefangene Gasprobe ergab 10,3 Proc. Kohlensäure und 8,3 Proc. Sauerstoff. Der Verlust durch Strahlung wurde an einem geschlossenen Kessel unter demselben Druck zu 4,46 Proc. gefunden. Darnach ergibt sich folgende Wärmevertheilung:

Wasserverdampfung . . .	74,50 Proc.
Verlust durch Feuergase . .	8,31 "
Strahlung	4,46 "
Unbestimmt	12,73 "

(Wenn der Verlust durch Strahlung nur 4,46 Proc. beträgt, so ist doch nicht einzusehen, wo die sonstigen 12,73 Proc. geblieben sind. Wahrscheinlich ist der Verlust durch die Feuergase zu gering angenommen, d. h. die Gasanalyse ungenau. F.)

Ueber die Ausführung von Heizversuchen macht O. Binder [3]) Bemerkungen. (Er behauptet, die Kohlen einer Grube änderten sich auch in längerer Zeit nicht, was Ref. bestreitet; er

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *524.
2) Compt. rend. 105 S. 1251.
3) Chemikerztg. 1888 S. 1192.

empfiehlt das Siemens'sche Wasserpyrometer, vor welchem aber Ref. warnen muss; die übrigen Angaben sind längst bekannt. F.)

Zur Controle der Feuergase wollen Schäffer u. Buddenberg dieselben einer Flamme zuführen (vgl. J. 1881. 1044)[1].

Zur Ermittlung des Wärmeverlustes in den Kamingasen will A. Siegert[2]) eine, der Lux'schen nachgebildete Gaswage (J. 1886. 413) verwenden. (Die Vorrichtung ist unzuverlässig, da auf dieselbe nicht nur die Kohlensäure, sondern auch der Wasserdampf — letzterer im entgegengesetzten Sinne — einwirkt.)

Heizung und Lüftung.

Eine Anzahl Zimmeröfen sind auch in diesem Jahre patentirt, welche jedoch nichts Bemerkenswerthes bieten.

Der Gasheizofen von J. Wybauw (D. R. P. Nr. 42 522) soll wesentlich durch strahlende Wärme wirken[3]); desgl. der Ofen von W. T. Sugg (Engl. P. 1886 Nr. 13 897). (Vgl. J. 1887. 145; die angeblichen Vorzüge dieser Heizung sind thatsächlich nicht vorhanden; vgl. J. 1887. 180.)

Beim Zimmergasofen von W. Knabe (D. R. P. Nr. 44 695) ist über dem Brenner eine aus feuerfestem Material bestehende Haube mit eisernem Aufsatz angebracht. Diese fängt das unverbrannte Gas auf und leitet es durch ihre kleinen Oeffnungen in die Heizkanäle.

Die Prüfung von Gasheizapparaten in Brüssel[4]) war recht oberflächlich, ohne Gasanalysen, ohne Berücksichtigung der Heizflächen u. dergl.

Der Gasheizapparat zum Einsetzen in Zimmeröfen von C. Florin (D. R. P. Nr. 42 675) hat keinen Zweck.

Eine Kirchenheizung beschreibt E. Kolderup[5]).

Die Niederdruckdampfheizung für das neue Buchhändler-Vereinshaus in Leipzig wird ausführlich beschrieben[6]).

Verschiedene Feuerluftheizungsöfen beschreibt H. Fischer[7]).

Luftuntersuchungen wurden von J. Uffelmann[8]) ausgeführt. — Der Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure wurde unter Anwendung von 2,5 bis 4 Liter fassenden, farblosen Glasflaschen mittels Barytwasser, Phenolphtaleïn und Oxalsäure bestimmt. Er füllte die Flaschen mit Leitungswasser[9]), entleerte dasselbe durch Ausgiessen oder

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *167.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *264.
4) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 81.
4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *824.
6) Glaser's Annal. 1888, 2 S. *97.
7) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *780.
8) Archiv f. Hygiene 1888 S. 262.
9) Dieses Verfahren erscheint doch ganz unzulässig, da je nach der Temperatur und Zusammensetzung des Wassers dieses aus der Luft entweder Kohlen-

durch einen Heber, stellte die Flasche so auf, dass das in ihnen verbliebene Wasser abträufeln konnte, liess noch in der Aussenluft 50 Kubikcentim. des mit Phenolphtaleïn gefärbten Barytwassers (7 : 1000) einfliessen, verschloss darauf mit einem gut eingepassten paraffinirten Kork, der durch das Poroskop als für Luft undurchlässig erwiesen war, und zog über diesen Kork noch eine Doppelkappe von schwarzem Gummi, welche unter dem Halse der Flasche mittels Gummischnur festgeschnürt wurde. Alsdann schüttelte er eine Minute hindurch und stellte die Flaschen 20 bis 24 Stunden ruhig auf. Nunmehr wurde die Gummikappe gelöst, der Kork entfernt, sehr rasch ein bereitgehaltener doppelt durchbohrter Gummikork aufgesetzt, 60 Kubikcentim. frisch gekochten destillirten Wassers zum Abspülen der Wandung eingegossen, die hinreichend lang ausgezogene Spitze der Bürette durch die eine Oeffnung eingeschoben und alsbald direkt in das trübe Barytwasser mit der Oxalsäurelösung (von 2,8636 : 1000) hineintitrirt.

Die organischen Stoffe in der Luft bestimmte er durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, von welcher 1 Kubikcentim. 0,395 Milligrm. enthielt, somit 0,1 Milligrm. = 0,07 Kubikcentim. Sauerstoff abgab. An einem 1 Liter fassenden Sauger war durch eine Klammer in senkrechter Lage ein Reagensglas befestigt, welches vorher durch Kochen mit Kalipermanganatlösung von allen oxydirbaren Stoffen befreit worden war. Dasselbe erhielt eine Füllung von 9 Kubikcentim. reinsten, selbst destillirten Wassers und genau 1 Kubikcentim. Kalipermanganatlösung nebst einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und wurde dann mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckkork geschlossen. Durch die eine Oeffnung reichte ein in Kalipermanganatlösung mehrfach ausgespültes Glasrohr bis zum unteren Ende des Reagensglases. Dieses Glasrohr hatte oberhalb des Korkes eine halbkugelförmige Ausbuchtung und enthielt hier reinste, mit Kalipermanganat behandelte, dann mit reinstem destillirten Wasser ausreichend gespülte und wieder getrocknete, nach dem Trocknen zerkleinerte Glaswolle, oder auch geglühte und zerkleinerte Asbestmasse, gepresst in 2 Centim. hoher Schicht. Durch die zweite Oeffnung des Kautschukkorkes reichte ein anderes Glasrohr nur bis an die untere Fläche des Korkes und war an seinem, den letzteren nach oben überragenden Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, welches aus einem, die obere Oeffnung des Saugers luftdicht schliessenden Kautschukkorke hervorging. Wurde der unten am Sauger befindliche Hahn geöffnet, so floss hier das Wasser (1 Liter) ab, und gleichzeitig drang Luft durch die Glaswolle und das lange Glasrohr in die Kalipermangatlösung des Reagensglases, aus ihr in das kürzere Glasrohr und durch letzteres, bez. den Kautschukschlauch und das rechtwinklig gebogene Glasrohr in den Sauger. Nach

säure aufnimmt, oder solche an die eintretende Luft abgibt. Man kann nur dann auf zuverlässige Resultate rechnen, wenn die Flasche trocken ist und mit Hülfe eines Gebläses oder Saugers mit der zu prüfenden Luft gefüllt wird, ohne diese irgend wie mit Wasser in Berührung zu bringen. F.

vollständiger Entleerung des letzteren, worauf etwa 12 Minuten verstrichen, wurde er neu gefüllt und dies wiederholt, bis 10, 15, 20 oder noch mehr Liter Luft hindurchgegangen waren. Es wurde sodann die Glaswolle, bez. die Asbestmasse, mit 60 Kubikcentim. reinsten destillirten Wassers, 2 Kubikcentim. Kalipermanganatlösung, 1 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure in einem reinen Glase übergossen, geschüttelt, 5 Minuten lang gekocht und mit Oxalsäure (0,7875 : 1000 in zehnfacher Verdünnung) titrirt. Ebenso wurde die im Reagensglase befindliche Kalipermanganatlösung 5 Minuten lang gekocht und mit dieser verdünnten Oxalsäurelösung titrirt. — Um die staubförmigen organischen Stoffe der Luft zu bestimmen, wird eine 10 Liter fassende Flasche mit Leitungswasser ganz gefüllt, ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen fest aufgesetzt, durch die eine Oeffnung ein Glasheber tief eingeführt, in der anderen ein Glasrohr befestigt, welches mit seinem unteren Ende den Wasserspiegel nicht berührt, an dem oberen bauchigen Ende aber mit mehrfach ausgeglühter, ziemlich fest gepresster Asbestmasse reichlich 2 Centim. hoch gefüllt ist. Durch den Heber wird das Wasser in etwa 40 Minuten entleert. Man bringt sodann die Asbestmasse in 60 Kubikcentim. reinstes Wasser, schüttelt stark, fügt 2 Kubikcentim. Kaliumpermanganatlösung nebst 1 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure hinzu, kocht 5 Minuten lang und titrirt mit Oxalsäure zurück. Die Endreaction wird mit Hülfe eines Taschenspectroskopes festgestellt. — Um die Mikroorganismen nach Zahl und Art zu bestimmen, saugt man etwa 20 Liter Luft durch 5 Kubikcentim. Wasser und einen Glaswollbausch, mischt beide und setzt Nährgelatine zu. Oder man stellt Platten mit Nährgelatine, sterile Fleischbrühe o. dgl. in dem betreffenden Raume auf.

Der Kohlensäuregehalt der Luft auf dem Hofe der Universität Rostock enthielt in 420 Analysen 3,10 bis 4,04 auf 10 000. Bei der Bestimmung der organischen Stoffe verbrauchten 10 Liter Luft auf dem Universitätshofe 0,15 bis 1,27 Kubikcentim. Permanganatlösung, auf freiem Felde 0,10 bis 1,02 Kubikcentim. und an der Küste 0,06 bis 0,40 Kubikcentim. Durch Regen wird der Gehalt der Luft an organischen Stoffen geringer. Die grösste Menge der oxydirbaren organischen Stoffe in der Luft ist staubartig (vgl. J. 1887. 224). — Die Menge der 1 Kubikm. Luft enthaltenen Keime schwankte im Sommer auf dem Universitätshofe zwischen 150 und 1300, auf freiem Felde 150 bis 750, am Strande 50 bis 300. Im Allgemeinen war der Gehalt der Luft an Mikroben gross bei hohem Gehalt an organischen Stoffen. Die Mikroorganismen bestanden zu etwa $^2/_3$ aus Spaltpilzen. — Als Maassstab für die Stärke der Verunreinigung der Luft ist der Kohlensäuregehalt nicht wohl zu betrachten, viel besser eignet sich hierzu der Gehalt an organischen Stoffen. Uffelmann schlägt vor, die Luft nicht mehr als rein zu erklären, von welcher 1 Kubikm. mehr als 12 Kubikcentim. Sauerstoff zur Oxydation erfordere. Bei diesem Gehalte vermag der normale Geruchssinn eben die Anwesenheit unangenehmer Riechstoffe in der Luft wahrzunehmen. — Kanalluft enthielt 0,6 bis 2 Proc. Kohlensäure (vgl.

J. 1883. 1189). Die organischen Stoffe in 10 Liter Kanalluft erforderten nur 1,24 Kubikcentim. Permanganatlösung, somit für 1 Kubikm. 8,68 Kubikcentim. Sauerstoff. 10 Liter enthielten 0 bis 8, im Mittel 3 Keime.

Ausgeathmete Luft ist nach Brown-Sequard und d'Arsonval[1]) giftig; die täglich von einem gesunden Menschen ausgeathmete Luft soll bis 20 Milligrm. eines sehr giftigen Alkaloides enthalten, welches in Wasser löslich ist und durch Aufkochen dieser wässerigen Lösung nicht zerstört wird. Die Schädlichkeit des Einathmens eingeschlossener Luft soll lediglich durch diesen Giftstoff veranlasst werden.

Ausgeathmete Luft ist nach J. Straus und W. Dubreuil[2]) keimfrei, so dass alle eingeathmeten Mikroorganismen in der Lunge zurückbleiben.

Zur Bestimmung der organischen Stoffe in der Luft saugen T. Carnelly und W. Mackie[3]) die Luft durch eine Permanganatlösung von bekanntem Gehalt und vergleichen den erzielten Farbton mit Normallösungen. Das Verfahren soll rascher und zuverlässiger sein, als das Durchsaugen bis zur Entfärbung.

Zündstoffe und Feuerlöschmittel.

Eine Zündholz-Einlegemaschine beschreibt K. Pruner (D. R. P. Nr. 43 331), eine Zündhölzchen-Auslegemaschine die Badische Maschinenfabrik und Sebold u. Neff (D. R. P. Nr. 41 994), einen Streichholztrockner L. Cobbärt (D. R. P. Nr. 41 798).

Das Flammenschutzmittel „Cyanit" ist nach C. E. Helbig[4]) Wasserglas. (Vgl. J. 1885. 1337.) Es fragte sich, ob nicht wenigstens dem Wasserglase noch ein (vielleicht dessen Wirksamkeit erhöhender) Bestandtheil zugefügt sei. Mehrere Gründe schienen diese Annahme zu stützen. Zunächst der zehnfache Preis des Cyanits gegenüber dem rohen Wasserglase, sodann der Umstand, dass die Erzeugerin des Cyanits: The Patent Liquid Fire-Proof Cyanite Cp. London vorzügliche Zeugnisse englischer Bauverständiger und Feuerwehrvorstände beibrachte und angab, ihr Erzeugniss werde im Arsenal zu Woolwich, ferner im englischen Kriegsministerium und von der kgl. Eisenbahnbauinspection in Hameln angewandt. Es liess sich doch kaum annehmen, dass solche Stellen das Opfer eines plumpen Schwindels geworden oder die Zeugnisse derselben gefälscht seien. Dennoch ergab die Analyse, dass das „Cyanit" lediglich Wasserglas und zwar der rohesten, billigsten Art war.

Die Entstehung von Bränden in sog. chemischen Waschanstalten bespricht F. Fischer[5]). Als Ursachen dieser

1) Compt. rend. 106 S. 106; Journ. de pharm. 17 S. 203.
2) Compt. rend. 105 S. 1128.
3) Proc. Roy. Soc. 41 S. 238.
4) Archiv f. Hygiene 1888 S. 111.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 138.

Entzündungen könnten in Frage kommen: 1. Selbstentzündung; 2. elektrische Zündung; 3. Zündung durch entfernte Feuer. — Selbstentzündung tritt bekanntlich ein, wenn leicht oxydirbare organische Stoffe der atmosphärischen Luft eine grosse Oberfläche bieten, und die bei der Oxydation entstehende Wärme so zusammengehalten wird, dass die Stoffe schliesslich auf ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Derartige Selbstentzündungen sind bekannt bei Steinkohlen, frisch geglühten Holz- und Braunkohlen, mit thierischen und pflanzlichen Fetten getränkter Putzbaumwolle [1]) u. dgl. Benzin oxydirt sich an der Luft aber nur sehr wenig, zudem ist von einem Zusammenhalten der etwa entstehenden Wärme hier keine Rede, so dass an eine Selbstentzündung nicht zu denken ist. — Benzindampf mit Luft gemischt wird durch den elektrischen Funken leicht entzündet. Dass hierzu auch die in Wachstuchfabriken auftretenden elektrischen Funken ausreichen, konnte Verf. schon früher berichten (J. 1885. 1032). Andererseits ist bekannt, dass trockene Seide und trockene Wolle durch Reiben elektrisch werden. Die Möglichkeit einer elektrischen Zündung in Benzinwäschen ist daher immerhin zuzugeben. Wenn sie vorkommt, so wird sie am besten dadurch verhütet werden können, dass die Luft in den betreffenden Räumen reichlich feucht gehalten wird, wie Ref. dieses für Wachstuchfabriken bereits gezeigt hat. — Am häufigsten dürfte wohl die Entzündung durch entfernte Feuerstellen stattfinden. Dass beim Umfüllen von Aether dieser durch eine mehrere Meter entfernt auf dem Boden stehende Lampe entzündet werden kann, ist bekannt. In einer Fabrik, welche Schwefelkohlenstoff zum Ausziehen von Schwefel verwendet, kam vor einigen Jahren ein Brandschaden dadurch vor, dass der Schwefelkohlenstoff durch die Dampfkesselfeuerung entzündet wurde, obgleich das fragliche Gebäude etwa 10 Meter vom Kesselhause entfernt war. — Die Geschwindigkeit der Diffusion von Gasen verhält sich bekanntlich umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Gasdichten. Wasserstoff diffundirt daher viermal so rasch als Sauerstoff, Leuchtgas etwa zweimal so rasch als Luft, Benzindampf aber nur fast halb so rasch als Luft. Demnach ist es erklärlich, dass bei ruhiger Luft Benzindampf sich am Boden auf mehrere Meter Entfernung ausbreiten kann und so Brandschäden entstehen. — Demnach dürfen in Benzinwäschen keinesfalls Thüren (Fenster sind weniger gefährlich) nach einem Raume führen, von dem aus man — wenn auch durch 1 oder 2 Thüren getrennt — zu einer Feuerstelle gelangt. Die Lüftung solcher Räume sollte ferner so geschehen, dass die Luft ununterbrochen am Boden (am einfachsten mit Hilfe eines Dampfstrahlgebläses) abgesaugt und über Dach geführt wird. Ausserdem sollte die Luft in solchen Räumen — wegen der etwaigen elektrischen Zündung — möglichst feucht gehalten werden.

Wunderbare Leuchtgasexplosionen beschrieb Bruhns [2]).

1) Vgl. auch Seide: J. 1880. 786 und Heu: J. 1885. 918.

2) Centralbl. d. Bauverw. 1888 Nr. 1; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 140.

So wie von **Bruhns** angegeben, können die Vorgänge unmöglich gewesen sein. Demselben scheint die grosse Diffusionsfähigkeit des Leuchtgases, sowie das geringe spec. Gew. desselben unbekannt zu sein, sonst könnte er das Gas nicht in den Keller hinabsteigen lassen. Er berücksichtigt ferner nicht, dass Leuchtgas und Luft nicht in jedem Verhältniss brennbar ist. Wenn daher im Treppenhause die Flamme wirklich auf 1 oder 2 Stunden verlöscht, so müsste dasselbe merkwürdig eng sein, wenn dadurch eine Treppe tiefer ein entzündbares Gemisch gebildet würde. Ganz unmöglich ist es ferner, dass die Verbrennung eines Gasgemisches sich auf einer Strecke von wenig Meter mehrere Minuten aufhalten kann, ohne zu verlöschen.

Statistik.

Die **Kohlenproduktion** der Erde betrug nach einer Zusammenstellung in der Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 126:

	1862			1882		
	Gruben	Produktion Tonnen	Werth Mark	Gruben	Produktion Tonnen	Werth Mark
Steinkohlen.						
Preussen	434	13 088 390	67 695 159			
Hannover	35	360 338	2 220 094	399	47 097 376	232 724 491
Kurhessen	1	141 662	1 247 664			
Sachsen (1863)	88	1 902 467	10 175 945	58	3 807 848	25 453 207
Bayern	132	307 946	2 734 974	22	516 698	4 376 684
Baden	3	9 376	110 523	3	8 522	84 518
Thüringische Staaten	4	24 218	175 238	3	762	7 761
Oldenburg, Mecklenburg, Lippe und Waldeck	1	1	6	1	105 864	968 658
Elsass-Lothringen	—	—	—	2	581 525	4 244 058
Deutsches Reich	716	15 834 398	84 359 603	488	52 118 595	267 859 377
Grossbritannien	?	81 638 338	402 191 679	?	158 847 476	1 341 943 477
Verein. Staaten (1860)	?	15 173 409	80 096 800	?	31 859 996	282 224 376
Frankreich	?	4 309 622	?	252	20 046 796	199 368 666
Belgien (1861)	193	10 057 163	88 011 900	?	17 590 989	140 716 258
Oesterreich (1883)	?	*2 000 000	?	157	7 194 096	45 751 754
Russland (1863)	?	282 244	2 775 000	.	3 773 665	.
China	.	*2 000 000	.	.	2 965 000	.
Indien	.	500 000	.	.	2 550 000	.
Australien	.	* 750 000	.	.	2 219 000	19 825 600
Südamerika	.	* 750 000	.	.	*2 000 000	.
Kanada	.	* 500 000	.	.	1 329 000	13 852 800
Spanien (1861, 1883)	.	331 055	.	465	1 044 480	9 272 926
Japan	.	* 300 000	.	.	931 780	.
Ungarn (1864)	.	350 000	.	.	900 000	.
Tasmanien	.	—	.	.	428 000	6 382 000
Schweden	.	53 490	.	.	249 000	.
Afrika	.	* 500 000	.	.	* 200 000	.
Türkei	.	—	.	.	100 000	.
Portugal	.	—	.	.	12 963	206 150
* geschätzt	.	135 000 000 rund	.	.	306 000 000 rund	.

	1862 Gruben	1862 Produktion Tonnen	1862 Werth Mark	1882 Gruben	1882 Produktion Tonnen	1882 Werth Mark
Braunkohlen.						
Preussen	443	3 817 050	9 997 200	430	10 795 091	29 570 725
Hannover	2	5 416	22 578			
Kurhessen	26	126 233	521 472			
Nassau	28	50 982	220 935			
Anhalt	14	340 795	936 957	16	749 138	2 234 779
Sachsen (1863)	164	428 615	1 247 133	125	618 736	1 874 391
Thüringische Staaten	93	173 321	486 285	59	747 488	1 266 855
Braunschweig	4	119 418	383 136	8	287 388	861 327
Grossherzogthum Hessen	8	31 968	206 871	9	28 249	200 438
Bayern	39	50 262	114 450	7	17 976	63 408
Oldenburg, Mecklenburg u.s.w.	—	—	—	1	12 550	62 750
Deutsches Reich	821	5 144 060	14 137 257	655	13 256 616	36 134 673
Verein. Staaten	.	*20 000 000	.	.	61 834 969	304 305 948
Oesterreich (1883)	.	* 2 000 000	.	328	9 853 865	36 573 580
Ungarn (1864)	.	250 000	.	.	960 000	.
Frankreich und Algier	.	* 250 000	.	56	556 908	4 329 338
Italien (1883)	.	* 50 000	.	26	214 421	1 349 119
Spanien (1861, 1883)	.	22 292	.	55	26 270	234 459
Russland	.	* 25 000	.	.	27 619	.
Griechenland	.	* 5 000	.	.	6 000	.
Portugal	.	—	.	.	4 409	.
* geschätzt	.	27 000 000 rund	.	.	86 000 000 rund	.

Uebersicht über die Steinkohlenförderung des Preussischen Staates im Jahre 1886 nach Steinkohlenbecken.

	Betriebene Werke des Staates	Betriebene Werke der Privaten	Anzahl der Arbeiter	Kohlenförderung im Ganzen Tonnen	Kohlenförderung durchschnittlich auf 1 Arbeiter Tonnen	Haldenwerth der Förderung im Ganzen Mark	Haldenwerth der Förderung durchschnittlich auf 1 Tonne Mark
Oberschlesien	3	97	40 925	13 018 001	318	50 698 385	3,89
Niederschlesien	—	43	13 790	2 978 325	216	17 637 803	5,92
Wettin und Löbejün	1	1	129	23 906	185	224 025	9,37
Provinz Hannover (Wälderkohle)	3	9	3 098	458 600	148	3 016 442	6,58
Grafschaft Hohnstein	—	3	29	1 946	67	12 430	6,39
Schaumburg (½)	1	—	725	97 893	135	732 083	7,48
Minden	—	3	85	7 110	84	63 344	8,91
Ibbenbüren (Piesberg)	1	1	1 306	184 897	142	1 439 821	7,79
Ruhr	—	179	98 796	28 439 217	288	132 620 140	4,66
Aachen	—	16	6 595	1 270 255	192	6 917 403	5,45
Saar	9	3	25 877	6 002 649	232	44 393 744	7,40
Zusammen i. J. 1886	18	355	191 355	52 482 799	274	257 755 620	4,72
" i. J. 1885	18	371	193 188	52 879 004	274	262 882 002	4,97

Uebersicht über die Braunkohlenförderung im Preussischen Staate während des Jahres 1886 nach Provinzen.

	Betriebene Werke		Arbeiter	Fördermenge		Haldenwerth der Förderung	
	des Staates	der Privaten	im Ganzen	im Ganzen Tonnen	auf 1 Arbeiter Tonnen	im Ganzen Mark	durchschnittlich auf 1 Tonne Mark
Brandenburg	—	109	4 557	2 409 749	529	5 373 030	2,23
Posen	—	8	95	22 179	233	78 419	3,54
Schlesien	—	40	1 040	360 589	347	1 289 398	3,58
Sachsen	4	198	15 716	9 169 186	583	23 820 805	2,61
Hannover	—	3	34	6 739	198	21 330	3,17
Hessen-Nassau . . .	4	34	1 163	208 202	179	919 563	4,42
Rheinprovinz	—	28	879	388 761	442	509 217	1,31
Summe im J. 1886	8	420	23 484	12 565 405	535	32 011 762	2,55
„ „ „ 1885	8	420	22 300	12 387 284	555	32 370 724	2,61

Produktion, Einfuhr und Ausfuhr von Steinkohlen in Deutschland (Tonne = 10 Hektokilogrm. = 1000 Kilogrm.).

	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr
1850	5 512 000	502 008	1 493 276
1855	9 342 312	598 217	1 704 229
1860	13 672 040	782 030	1 943 778
1865	19 208 301	1 009 746	3 007 941
1870	23 397 770	1 681 573	4 007 400
1875	37 436 368	1 876 286	4 523 019
1880	46 973 566	2 058 767	7 236 466
1881	48 688 161	1 953 131	7 458 246
1882	52 118 595	2 090 622	7 631 616
1883	55 943 004	2 181 181	8 703 970
1884	57 233 875	2 296 777	8 816 935
1885	58 330 398	2 375 905	8 955 518
1886	58 056 598	2 560 291	8 655 240
1887	60 350 917	2 674 730	8 781 377

Ueber die oberschlesische Koksfabrikation im Jahre 1887 werden folgende Angaben gemacht: Neben dem System von Appolt sind in Oberschlesien noch vertreten diejenigen von Coppée, von Wintzek, von Semet-Solvay, von Dulait, von Dr. Otto (Hofmann), von Smet, der Backofen, der Schaumburger Ofen und die alte oberschlesische Meileresse, letztere noch in weit über 500 Exemplaren, über welche allerdings nicht sämmtlich statistisch berichtet ist.

Die statistisch behandelten 13 Kokereien verarbeiteten 1 140 034 Tonnen verschiedene Kohlen, hierunter 360 554 Tonnen Stück- und 133 493 Tonnen gewaschene Kohlen, und brachten aus 659 095 Tonnen Stückkoks, 22 811 Tonnen Kleinkoks und 32 715 Tonnen Zunder — ein Gesammtausbringen von 62,68 Proc. oder 57,8 Proc. Stückkoks, 2 Proc. Kleinkoks und 2,8 Proc. Zunder. Das Gesammtausbringen hat sich gegen das in den beiden Vorjahren um ein Geringes gehoben.

Aus den Einzelangaben lassen sich nachstehende Einzelresultate feststellen, denen die der beiden vorhergehenden Jahre zur Vergleichung angefügt werden:

	Ges.-ausbr. 1887	Stück-koks 1887	Ges.-ausbr. 1886	Stück-koks 1886	Ges.-ausbr. 1885	Stück-koks 1885
a. Stehende Kammern (Appolt-Oefen)						
Donnersmarckhütte	72,00	63,9	67,34	58,59	66,83	57,24
Florentinegrube	64,99	54,6	64,82	55,38	65,06	56,07
b. Liegende Kammern						
Friedenshütte-Wintzek-Oefen . .	67,85	61,1	68,51	58,67	70,96	64,91
Julienhütte-Coppée-Oefen . . .	69,41	64,8	62,87	53,90	66,95	62,50
Orzesche, Coppée-Oefen, Oberflächenstampfen der Ladung aus gewaschenen Kohlen	69,65	26,3(?)	48,67	40,46	58,88	45,62
Poremba (Otto-Ofen, Stampfverfahren nach Quaglio)	65,75	59,77	66,97	58,10	60,39	—
c. Kuppelöfen Gräfl. Henckel'sche Kokerei	54,76	49,5	56,30	50,03	57,74	52,36
d. Schaumburger Oefen u. Meileressen Laurahütte	51,16	?	54,31	51,20	54,77	51,80

Für die Tonne ausgebrachter Koks — Zunder ausgeschlossen — ergibt sich durchschnittlich an Arbeitslohn bei den

	1887	1886	1885
Appolt-Oefen	0,9509 Mark	1,112 Mark	1,012 Mark
liegenden Kammern	1,287 „	1,238 „	0,828 „
Kuppelöfen	2,035 „	1,520 „	1,181 „
Meilern und Schaumburger Oefen . .	1,025 „	1,159 „	1,106 „

An Nebenprodukten sind statistisch, als bei den Koksanstalten gewonnen, verzeichnet 2178 Tonnen Theer und 4292 Tonnen Ammoniakwasser; es fehlen hierbei jedoch die Nebenprodukte der Poremba- und Glückauf-Anstalt, in Menge wahrscheinlich ebensoviel, als von den übrigen hier verzeichnet.

Der Werth der Produktion der statistisch behandelten Kokereien an Koks, Theer und Ammoniakwasser wird zu 6176573 Mark angegeben.

Ueber die Wälder Europas werden folgende Angaben gemacht:

	Gesammtfläche in 1000 Hektaren	Forstungen und Holzungen in 1000 Hektaren	Procente der Gesammtfläche
Europäisches Russland . . .	551964	200000	36,9
Schweden	44282	17569	39,7
Deutschland	54060	13900	25,7
Oesterreich	30002	9777	32,5
Frankreich	52840	9388	17,7
Ungarn	32311	9168	28,4
Spanien	49724	8484	17,0
Norwegen	31820	7806	24,5
Italien	29632	3656	12,3
Rumänien	13140	2000	15,2
England	31495	1261	4,0
Serbien	4859	969	19,9
Griechenland	6469	850	13,1
Schweiz	4139	781	18,9
Belgien	2496	498	19,6
Portugal	8962	471	5,3
Holland	3297	230	7,0
Dänemark	3957	190	4,8
	955449	286998	30,0

Mineralölausfuhr aus Amerika von Januar bis December 1886 und 1887. Zusammengestellt von dem statistischen Bureau zu Washington.

	1886 Hektol.[1])	1887 Hektol.	1887 Werth. Doll.
Rohöl	289 320	305 640	5 140 737
Benzin	54 223	46 786	10 439 195
Leuchtöl	1 793 750	1 759 108	35 401 044
Schmier- und Paraffinöl	52 111	77 091	3 504 942
Rückstände	7 556	11 325	141 350

Der Gesammtwerth betrug für:

1886	47 016 095 Dollar	oder rund	199 818 000 Mark
1887	45 231 988 „	„ „	192 236 000 „

100 Liter Rohöl ergeben im Mittel 76 Liter Leuchtöl, 12 Liter Gasolin, Benzin u. dgl., 3 Liter Schmieröl und 9 Liter Rückstand.

Literatur.

Ferd. Fischer: Feuerungsanlagen für häusliche und gewerbliche Zwecke. Zugleich als 4. Auflage von Menzel's Bau der Feuerungsanlagen. Mit 299 Abbild. (Karlsruhe, J. Bielefeld.)

H. Höfer: Das Erdöl und seine Verwandten (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn). Pr. 6 M.

Verf. gibt einen Abriss der Geschichte des Erdöles und bespricht dann die physikalischen und physiologischen Eigenschaften des Erdöles, die chemische Beschaffenheit, das Vorkommen, Ursprung, Schürfen, schliesslich die Erdölerzeugung der ganzen Erde. Es ist zweifellos die beste Bearbeitung der vorliegenden Fragen, welche die Literatur bisher aufzuweisen hat.

R. Lamprecht: Die Kohlenaufbereitung (Leipzig, A. Felix).

E. Preissig: Die Presskohlenindustrie. (Freiberg, Craz u. Gerlach.)

Das Buch hat den Fehler, dass es keine Figuren hat, so dass der mechanische Theil nicht immer deutlich ist; der chemische Theil könnte gründlicher sein. *F.*

F. A. Rosmässler: Verarbeitung der Naphtha oder des Erdöles auf Leucht- und Schmieröle. (Wien, Hartleben.) Pr. 2,80 M.

Brennstoffausnutzung. Die österreichische Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie hat folgende sehr beachtenswerthe Petition an das österr. Ministerium gerichtet:

„Im Schoose der ehrfurchtsvoll gefertigten Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie ist mehrfach die Klage laut geworden, dass es in Oesterreich an wissenschaftlich gebildeten Feuerungstechnikern mangle und es wurde diesem, übrigens auch in anderen Staaten fühlbaren Mangel wesentlich die Schuld daran beigemessen, dass die praktische Feuerungstechnik, zumal in jenem Theile, welcher die Dampfproduktion und die Verdampfung von Flüssigkeiten

1) 1 Fass = 42 Gall. = 159 Liter; darnach sind die Angaben in J. 1887. 229 entsprechend zu berichtigen.

überhaupt betrifft, namentlich in Oesterreich zur Zeit noch auf einer relativ niedrigen Stufe steht.

In der That lehrt ein selbst nur flüchtiger Blick über das, was in den letzten Decennien an Fortschritten auf diesem Gebiete in der Praxis Fuss zu fassen vermochte, dass speciell auf dem Felde der Kesselheizung nicht viel zu verzeichnen ist und dass gegenüber den gewaltigen Fortschritten, welche auf anderen Gebieten der Technik, Dank dem befruchtenden Einflusse wissenschaftlicher Untersuchungen, sich ergeben haben und z. Th. längst Gemeingut der industriellen Praxis geworden sind, die Feuerungstechnik sich wenigstens in Bezug auf Dampferzeugungs- und Verdampfungsanlagen kaum nennenswerth über das Niveau erhoben hat, auf welchem sie vor etwa 50 Jahren stand.

Allenthalben ist es noch die alte Planrostfeuerung, deren man sich für die Beheizung von Dampfkesseln bedient und die Construktion der Dampfkessel, die Art der Wärmeübertragung auf das zu verdampfende Wasser sind im Grossen und Ganzen bei dem Typus geblieben, der, man könnte fast sagen, sich schon in dem ersten Dampfkessel von James Watt verkörpert fand, ebenso wie auch heute noch die Verdampfung von Flüssigkeiten vielfach mit Hilfe der primitiven Flammöfen, oder der kaum um ein Wesentliches rationeller gewordenen Pfannen betrieben wird.

Und doch ist es ein offenes Geheimniss, dass solche Arten der Wärmeausnützung, bei welcher oft kaum 50 Procent des von dem verwendeten Brennmateriales repräsentirten Wärmeeffectes nutzbar gemacht werden, gegenüber den von einzelnen Seiten als besonders ökonomisch angerühmten Neuerungen in der Beheizungstechnik und Verbesserungen der Feuerungsanlagen, in der Praxis immer noch bevorzugt werden, weil sie einfacher und weniger leicht Störungen ausgesetzt sind, obwohl es geradezu als ein vom volkswirthschaftlichen Standpunkte höchst bedauerliches Schleudern mit Werthen bezeichnet werden muss, wenn es Regel ist, sich mit der Ausnützung eines so geringen Theiles des Werthes zu begnügen und jahraus jahrein einen nach Hunderttausenden von Gulden zählenden Antheil des verarbeiteten Brennmateriales in Gestalt von glühenden Gasen und die Atmosphäre verpestenden Qualm ungenützt in die Lüfte zu jagen und dauernd zu vernichten. Wohl fehlt es nicht an theoretischen Erörterungen über rationelle Wärmeausnützung, und die wissenschaftlichen Grundlagen für ein rationelles System der Feuerung sind längst gewonnen, allein woran es mangelt, das ist die praktische Form für die Anwendung der Sätze der mechanischen Wärmetheorie und der Chemie des Verbrennungsprocesses, die Form, die das Wesentlichste ist für die Nutzbarmachung der Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung.

Wer wüsste nicht, dass die magnetische Induction als Quelle für die Erzeugung von elektrischen Strömen in der Inductionselektrisirmaschine von Ettingshausen und die Erwärmung eines Leiters von grösserem Widerstand als Quelle für die Entwicklung von Licht längst in den Laboratorien der Physiker bekannt und zur Vorführung von Experimenten benützt war, ohne dass der Praxis durch mehr als fünfzig Jahre hieraus ein Vortheil erwachsen wäre, der erst von dem Zeitpunkte datirt, als mit den Bedürfnissen der Praxis vertraute Männer in der dynamoelektrischen Maschine und der Glühlampe die Form schufen, in welcher diese längst gekannten Principien der Allgemeinheit nutzbar gemacht zu werden vermochten. Und Gleiches gilt von der Wärmetheorie und der Feuerungslehre; die Principien sind längst gekannt und wissenschaftlich festgestellt, aber es fehlt an der Form, an der für die Praxis geeigneten Gestalt der Verkörperung dieser Principien.

Fragt man nach der Ursache dieses Mangels, so wird man kaum irren, wenn man diesen darin sucht, dass es an Kräften fehlt, welche, ausgerüstet mit dem erforderlichen theoretischen Wissen, auch jenen Grad von praktischer Erfahrung, jene Kenntniss der Bedürfnisse der grossen Praxis haben, um mit Erfolg an die Lösung des Problemes gehen zu können, das darin besteht, eine Form der Anwendung der Lehren der Wärmetheorie und der Chemie des Verbrennungsprocesses zu finden, welche den Forderungen der grossen Praxis

wenigstens in den Hauptsachen entspricht, und dass es nicht minder an Gelegenheit und Mitteln fehlt, zur Ausbildung einer solchen Form auf dem Wege exacter Versuche zu gelangen. Der Praktiker, der Industrielle und der Fabriksbeamte haben, wenn ihnen auch der erforderliche Schatz an Wissen zur Seite steht, kaum Zeit, sich mit der Lösung solchen Problemes zu befassen, und im Drange der Geschäfte findet der Praktiker, wenn er auch die Mittel aufzuwenden vermöchte, Versuche in dieser Richtung zu unternehmen, kaum die Ruhe, solche mit Aussicht auf Erfolg durchzuführen.

So kommt es denn, dass, mit Ausnahme einzelner für ganz bestimmte und beschränkte Ziele geeigneter Verbesserungen und Fortschritte, die praktische Verwerthung der Lehre von der Wärme noch in den Kinderschuhen steckt, während ihre jüngere Schwester, die Lehre von der Elektricität, längst Einzug in die praktische Welt gehalten hat und Triumph um Triumph feiert.

Diesem für die technische Praxis und zumal für die chemische Industrie besonders fühlbaren Mangel, dessen Behebung auch im Interesse der Volkswirthschaft dringend geboten ist, könnte nach Ansicht der ehrfurchtsvoll gefertigten Gesellschaft wenigstens in absehbarer Zeit dadurch abgeholfen werden, dass Seitens der h. Regierung der Frage der rationellen Verwerthung der Brennmaterialien und der Ausnützung der Wärme ein besonderes Augenmerk zugewendet und nach der Richtung der Heranbildung geeigneter Kräfte einerseits, nach der Schaffung von für die Vornahme entsprechender Versuche geeigneter und entsprechend ausgerüsteter Laboratorien andererseits gerichtete Maassnahmen von Seite des Staates getroffen werden.

Zu diesem Ende hält es die ehrfurchtsvoll gefertigte Gesellschaft zunächst für geboten, dass an den technischen Hochschulen Oesterreichs in gleicher Weise, wie dies an mehreren (? die Red.) technischen Hochschulen Deutschlands und in besonders intensiver Weise an der „École centrale des arts et métiers“ zu Paris bereits der Fall ist, ein systematischer, einerseits auf bau- und maschinentechnischer — andererseits auf chemischer Grundlage sich anhebender Specialunterricht über Feuerungstechnik mit specieller Berücksichtigung der Dampferzeugung und Flüssigkeitsverdampfung eingeführt werde und dass weiters diese Lehrkanzeln mit den zur Ausführung systematischer Versuche erforderlichen Laboratorien ausgerüstet, andererseits aber wenigstens zwei grössere Versuchsanstalten geschaffen werden, deren Aufgabe lediglich die praktische Erprobung von wissenschaftlich geprüften und theoretisch richtig befundenen Feuerungsprojecten wäre.

Solche Institutionen wären nicht nur im höchsten Grade Bedürfniss, sondern auch geeignet einen Fortschritt anzubahnen, der von unberechenbarem Werthe für das Gedeihen der Industrie und die Hebung der Volkswirthschaft im Allgemeinen sein würde, ganz abgesehen davon, dass auf diesem Wege ein nicht minder gewichtiger Schritt vorwärts zur Lösung des vom hygienischen Standpunkte hochwichtigen Problems der Freihaltung der Atmosphäre von Rauch und schädlichen Verbrennungsgasen gethan werden würde. In diesem Sinne hat die österreichische Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie in ihrer Monatsversammlung vom 11. Juni l. J. auf Grund eingehender Berathungen eines Fachcomités den Beschluss gefasst:

An ein hohes k. k. Ministerium für Handel und Gewerbe den Antrag zu stellen: Hochdasselbe geruhe im Einvernehmen mit dem h. k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht und dem h. k. k. Ministerium des Innern dahin zu wirken, dass einerseits an den technischen Hochschulen Oesterreichs ein Specialunterricht über Feuerungstechnik eingeführt und hierfür geeignete Laboratorien eingerichtet werden und dass andererseits mindestens zwei grössere Versuchsanstalten für die Prüfung von Projecten von Feuerungsanlagen, eventuell zugleich für die Erprobung von Brennstoffen geschaffen werden“.

II. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

A. Roheisen und Nebenprodukte.

I. *Eisenerze und Eisenuntersuchung.*

Analysen aus dem Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien, mitgetheilt von E. Přiwoznik[1]). Thoneisenstein (Chamoisit) von der Aloisia-Zeche bei Klabova, Böhmen, 1. Flötz, roh (I), derselbe geröstet (II), beide untersucht von H. Peterson; Thoneisenstein von oolithischem Rotheisenstein durchsetzt, ebendaher roh (III); derselbe geröstet, beide untersucht von F. Lipp (IV); oolithischer Rotheisenstein mit Thoneisenstein von der Aloisia-Zeche, 2. Flötz untersucht von H. Peterson (V):

	I	II	III	IV	V
Eisenoxydul	9,05	1,54	29,70	6,68	4,71
Eisenoxyd	40,56	55,75	13,14	44,29	51,20
Manganoxyduloxyd	0,081	0,23	Spur	Spur	0,09
Kupferoxyd	0,012	Spur	Spur	Spur	—
Kobalt und Nickel	—	—	Spur	Spur	Spur
Thonerde	11,20	13,10	7,79	11,28	8,67
Kalk	2,87	2,46	5,32	6,50	3,16
Magnesia	1,86	2,52	2,49	2,79	1,54
Alkalien	0,05	0,16	0,27	0,18	0,68
Kieselsäure	19,40	22,24	22,24	23,80	24,60
Kohlenstoff	0,59	—	0,22	—	—
Kohlensäure	0,26	—	5,10	0,20	—
Schwefelsäure	0,40	0,20	0,24	0,549	0,31
Phosphorsäure	2,022	1,558	3,172	3,608	1,494
Wasser	11,50	0,10	10.60	—	3,40
	99,855	99,858	100,282	99,877	99,854

1) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1888; Sonderabdr.

Rotheisenstein vom Stollen Nr. 3 des Erzberges Drožkovac bei Vareš (I), untersucht von H. Peterson; vom Berge Glavica bei Przici in Bosnien (II), untersucht von L. Schneider:

	I		II
Eisenoxyd	37,50		89,14
Eisenoxydul	0,90		1,54
Manganoxyduloxyd	2,63		Spur
Kupferoxyd	Spur		0,006
Thonerde	5,50		Spur
Baryt	—		2,26
Kalk	22,80		0,55
Magnesia	1,08		0,11
Kali, Natron und Lithion	0,30		—
Kieselsäure	10,95		4,45
Phosphorsäure	0,487		0,24
Schwefelsäure	0,275		1,44
Kohlensäure	16,75		
Wasser	0,85	Glühverl.	0,50
	100,022		100,236

Weisses Roheisen aus Lölling in Kärnten untersucht von E. Přiwoznik, F. Lipp und H. Peterson:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	2.718	2,545	3,502
Graphit	—	—	—
Silicium	0,414	0,310	0,574
Mangan	2,790	1,247	4,218
Kupfer	—	—	—
Schwefel	0,036	0,104	0,028
Phosphor	0,071	0,061	0,048

Halbirtes Roheisen (I u. II), graues Roheisen (III u. IV) aus Lölling enthielten:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff, chem. geb.	1,912	1,596	0,820	0,750
Graphit	0,779	1,704	2,500	2,760
Silicium	1,141	0,936	2,479	2,451
Mangan	2,225	2,640	5,095	4,585
Schwefel	0,062	0,048	0,033	0,019
Phosphor	0,057	0,054	0,052	0,057

Weisses Roheisen aus Eisenerz enthielt:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff, geb.	3,431	3,338	3,594	3,556
Silicium	—	0,060	0,136	0,113
Mangan	1,312	1,095	1,382	0,948
Kupfer	Spuren	0,043	0,048	0,001
Schwefel	0,027	0,024	0,024	0,028
Phosphor	0,049	0,049	0,051	0,061

Die dazu gehörenden Schlacken enthielten:

	I	II	III	IV
Kieselsäure	37,35	39,90	41,40	41,90
Titansäure	—	—	0,08	—
Thonerde	7,05	6,90	5,81	5,65
Manganoxydul	11,67	11,01	12,35	13,06
Eisenoxydul	1,35	1,80	2,06	2,70
Kupfer	Spur	Spur	Spur	Spur
Kalk	27,03	25,95	22,76	22,63
Magnesia	14,09	12,31	13,77	12,07
Kali und Natron	1,35	0,95	0,87	1,81
Schwefelcalcium	0,37	0,66	0,56	0,31
Phosphorsäure	0,025	0,02	0,027	0,023
	100,285	99,50	99,687	100,153

Zwei weitere Sorten weisses Roheisen derselben Hütte enthielten:

	I	II
Kohlenstoff, geb.	3,650	3,725
Graphit	0,220	—
Silicium	0,140	0,116
Mangan	1,650	0,695
Schwefel	0,017	0,022
Phosphor	0,059	0,073

Die dazu gehörenden Schlacken:

	I	II
Kieselsäure	38,75	42,85
Thonerde	8,50	12,37
Manganoxydul	12,01	11,99
Eisenoxydul	1,52	4,89
Kupfer	—	—
Kalk	22,43	16,98
Magnesia	14,55	9,02
Kali und Natron	0,97	1,57
Schwefelcalcium	0,762	0,40
Phosphorsäure	0,034	0,03
	99,526	100,10

Martin-Flusseisen vom basischen Processe in Donawitz bei Leoben enthielt:

	I	II
Kohlenstoff, geb.	0,050	0,065
Silicium	0,018	0,014
Mangan	0,025	0,310
Kupfer	0,010	0,004
Kobalt	0,006	Spur
Schwefel	0,022	0,044
Phosphor	0,036	0,055

Stahl aus dem Graf von Thurn'schen Stahlwerke in Streiteben in Kärnten, untersucht von E. Přiwoznik:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	1,265	0,491	0,398
Silicium	0,269	0,266	0,062
Mangan	0,501	0,335	0,456
Kupfer	Spuren	0,015	0,046
Schwefel	0,013	0,025	0,045
Phosphor	0,027	0,046	0,165

Leukon, ein in den Handel gebrachtes angeblich reducirendes Schmelzmittel für Metalle, besteht aus 2 Th. Quarzpulver und 1 Th. Soda.

Zur Untersuchung von Chromerz werden 0,5 Grm. des sehr fein gepulverten Minerals mit 3 Grm. Natronkalk aufs Innigste gemischt, die Mischung wird in einen Porzellantiegel von geeigneter Grösse gebracht und in der Muffel des Goldprobirofens eine Stunde lang der hellen Rothglühhitze ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich das vorhandene Chromoxyd seiner ganzen Menge nach unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft zu Chromsäure oxydirt. Um diese quantitativ zu bestimmen, kocht man die aus dem Tiegel losgelöste, gesinterte und zerriebene Masse mit Wasser und überschüssiger Schwefelsäure vollständig aus, reducirt die Lösung mit einer genau gewogenen Menge Eisendoppelsalz und bestimmt aus der stark verdünnten Lösung maassanalytisch den Ueberschuss des letzteren durch Chamäleon. Schliesslich ergibt sich aus der zur Reduction der vorhandenen Chromsäuremenge wirklich verbrauchten Menge Eisendoppelsalz durch Rechnung der Chromoxydgehalt des untersuchten Erzes. Ein wesentlicher Vortheil dieses Verfahrens liegt in der Entbehrlichkeit aller oxydirenden Salze bei der Aufschliessung der Erze, wodurch die Möglichkeit geboten ist, die maassanalytische Bestimmung der Chromsäure ohne zeitraubende Zwischenbehandlungen vorzunehmen.

Zur Erreichung gleichartiger Proben sind nach M. Ukena[1]) namentlich Raseneisensteine und kalkhaltige Eisensteine im Achatmörser gleichmässig fein zu reiben. Eisenproben müssen in einem Diamantmörser vor der Theilung zu dem feinsten Pulver zerstossen und durch ein feines Sieb getrieben werden. Bei Stahl ist der Probestahl mittels eines feinen Bohrers zu durchbohren. Ferner müssen, im Falle die Analysen gleichartiger Erzproben, in verschiedenen Laboratorien ausgeführt, übereinstimmende Resultate ergeben sollen, die Erzproben bei einem gleichen Temperaturgrad getrocknet sein. Bei Rotheisensteinen und manganarmen Brauneisensteinen genügt eine Trocknung bei 100°, bei hochmanganhaltigen Brauneisensteinen ist eine solche von 110°, bei mulmigen, torfhaltigen Rasenerzen, der leichten Verbrennlichkeit wegen, dagegen nur bei höchstens 90° zu empfehlen.

Bei der Probenahme von phosphorreichen Roheisen ist nach C. Reinhardt[2]) die ungleiche Vertheilung der Bestandtheile zu berücksichtigen. So ergaben z. B. Masseln am Rande und in der Mitte folgende Phosphorgehalte:

Rand	Mitte
3,23	1,82
3,04	1,78
2,22	2,63

1) Stahl und Eisen 1888 S. 316.
2) Repert. d. analyt. Chemie 1887 S. 745.

Graues Eisen in der durch Fig. 45 verdeutlichten Weise angebohrt ergab:

	a	b	c	d	e	f
Mangan . . .	3,42	3,11	3,22	3,11	3,06	3,17
Phosphor . .	2,91	2,41	2,65	2,58	2,39	2,65

Ein weiterer Versuch nach Fig. 46 ergab:

	Mangan	Phosphor
a.	2,950 Proc.	3,423 Proc.
b.	2,898	3,504
c.	3,054	3,447
d.	2,950	3,366
e.	3,002	3,423
f.	2,950	3,480

Am einfachsten und richtigsten kann Probe genommen werden, wenn der Abstich noch in den Betten liegt. In diesem Falle genügt es, wenn ungefähr die mittelste Massel des mittelsten Bettes oder die

Fig. 45.

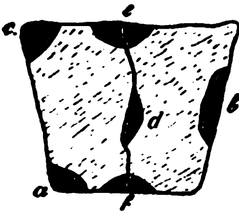
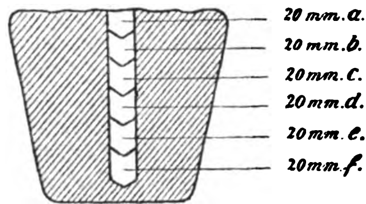


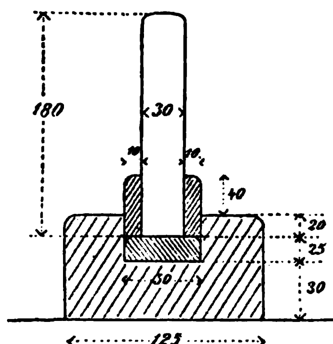
Fig. 46.



mittelste Massel des 1., mittelsten und letzten Bettes eines Abstiches, etwa 2 bis 3 mal quer durchgeschlagen wird und man dann ein Stück davon, von welchem später Probesplitter abgeschlagen werden sollen, in der Längsrichtung durchspaltet. Letzteres ist unschwer auszuführen, indem das Thomasroheisen glücklicher Weise die Eigenschaft besitzt, beim Aufschlagen mittels eines schweren Hammers in seiner ganzen Massellänge mitten durch zu spalten. Diese Eigenschaft wird zweifellos durch den hohen Phosphorgehalt bedingt. Von den zwei Masselhälften sucht man sich diejenige aus, welche zum Abschlagen von Splittern am geeignetsten erscheint, spannt dieselbe mittels eines Holzkeiles in einen nicht zu leichten, niedrigen, gusseisernen oder schmiedeeisernen Rahmen fest, und schlägt mittels eines Hammers mit gut verstählter Bahn sowohl von der Mitte wie vom Rande des Querschnittes Splitter ab. Durch das Einspannen der Masselstücke ist man in kurzer Zeit, ohne sich sehr anzustrengen, mit der Probenahme fertig. Entspricht die Menge des Probematerials aus der Mitte ungefähr gleich demjenigen vom Rande, so werden beide Proben vereint zerkleinert. Andernfalls man jede Probe für sich gröblich pulvern muss und dann von jedem Pulver entweder ein bestimmtes Volumen in einem getheilten Messcylinderchen abmisst

und mischt, oder was umständlicher ist, von jeder Probe auf einer Handwage gleiche Mengen abwiegt. — Die Zerkleinerung des Eisens selbst geschieht am allerbesten in einem sog. Diamantmörser. Fig. 47 zeigt eine sehr empfehlenswerthe Art. Um nämlich nicht den ganzen Mörser aus Stahl anfertigen zu müssen, hat man ein Stahlplättchen, welches etwas grösseren Durchmesser besitzt wie die Bohrung des Mörsers durch Erwärmen des letzteren eingesetzt und dadurch ein Festsitzen im erkalteten Mörser erzielt. — Zum Absieben des gröblichen Eisenpulvers benutzt man am besten ein Haarsieb von 1,5 bis 2 Millim. Maschenweite, während das analysenfertige Material durch ein Messingsieb von 30 Maschen auf 1 Centim. Länge fallen soll. Weit schwieriger und umständlicher gestaltet sich die Probenahme vom Haufen oder vom Stapel, zumal wenn eine Menge von mehreren Doppelladern vorliegt. In diesem Falle kann man natürlich keine besonderen Angaben mehr machen, es ist hier am besten mit der Anzahl der Probemasseln nicht zu sparen. Man wird oben, unten und aus der Mitte, links und rechts vom Haufen eine beliebige Massel entnehmen und durchschlagen lassen und dann das Abschlagen der Splitter so vornehmen, wie oben angegeben. (Rand und Mitte.) Auch hat man dafür Sorge zu tragen, dass sandige Theile von den Probesplittern möglichst entfernt werden.

Fig. 47.



Ueber rohes und geglühtes Flusseisen von hohem Mangan-, Phosphor- und Siliciumgehalt berichtet H. Wedding[1]). Das Eisen für die Proben war durch Schmelzung theils im Thontiegel (I), theils im Graphittiegel (II) hergestellt; die Analyse ergab:

	I	II
Kohlenstoff	0,363	0,310
Mangan	0,492	0,396
Silicium	0,296	0,208

Beide Eisensorten wurden dann unter Zufügung von Siliciummangan nochmals im Tiegel geschmolzen, in Stabform gegossen und, ohne überschmiedet zu sein, in je einer Probe roh gelassen, in der anderen geglüht. Die in der Versuchsanstalt ausgeführten Analysen der Produkte ergeben in Procenten:

1) Mittheilungen der Versuchsst. in Berlin 1888 S. 86.

	Thontiegelstahl		Graphittiegelstahl	
	roh	geglüht	roh	geglüht
Gesammtkohlenstoff .	0,28	0,35	0,29	0,27
Graphit	0,04	0,02	0,05	0,04
Mangan	0,70	0,81	0,95	0,87
Phosphor	0,114	0,120	0,114	0,107
Silicium	0,74	0,75	0,59	0,60
Schwefel	0,07	0,08	0,05	0,05
Kupfer	0,12	0,03	0,09	0,06

Ein erheblicher Unterschied in der Zusammensetzung der rohen Proben findet sich im Mangan- und Siliciumgehalt. Die Zunahme ist im

Thontiegelstahl . . .	0,308 Mangan auf	0,444 Silicium
Graphittiegelstahl . . .	0,554 „ „	0,382 „

Da das Mangansilicium das gleiche war, so muss auf einen ungleichmässigen Verlust beim Schmelzen durch Verschlackung geschlossen werden. — Ein Vergleich der zusammengehörigen rohen und geglühten Proben zeigt bei dem Thontiegelstahl eine Zunahme vom Gesammtkohlenstoff in Höhe von 0,07 Proc., eine Abnahme von Graphit um 0,02 Proc.: beides liesse sich durch die Einwirkung der Holzkohle beim Glühen erklären. Nicht so erklärlich ist die Zunahme des Mangangehaltes um 0,11, die Abnahme des Kupfergehalts um 0,09 Proc. Auch beim Graphittiegelstahl zeigen sich einige, wenn auch unerheblichere Unterschiede, welche durch den Glühprocess, bei dem der Aggregatzustand des Eisens nicht verändert wurde, nicht erklärt werden können. — Man muss hieraus schliessen, dass das Eisen, dessen rohe und geglühte Proben den gleichen Stücken entstammen, nicht in allen Theilen gleichmässig zusammengesetzt war, ein Wink zur Vorsicht für die Beurtheilung der anderen Theile eines Gusses aus der Analyse eines einzelnen Stücks.

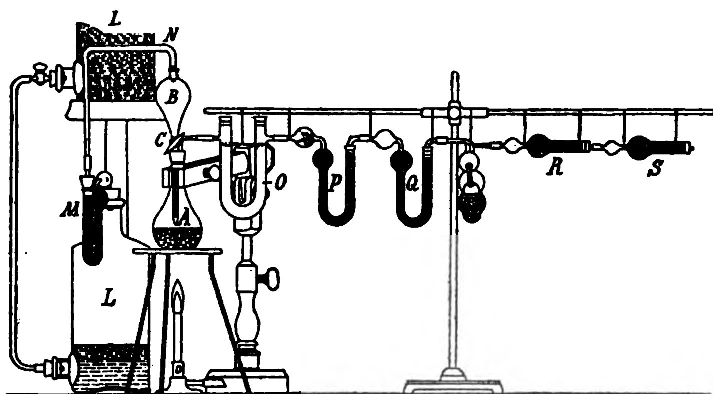
Bei der Untersuchung von Eisenerzen (Forts. von J. 1887. 248) zieht A. Blair[1]) von dem Gesammtschwefel den als Schwefelsäure gefundenen und den mit Kupfer, Kobalt, Zink und Nickel verbundenen Schwefel ab und rechnet den übrigbleibenden auf Schwefeleisen um. Das hierzu nothwendige Eisen, und das als Oxydul vorhandene, ergeben, als Eisenoxyd von der durch Titration gefundenen Gesammteisenoxydmenge abgezogen, das Eisenoxyd, welches im Erz wirklich vorhanden ist.

Zur Bestimmung der Kohlensäure bringt Blair 3 Grm. Erz in die Kochflasche *A* (Fig. 48 S. 168). Der Scheidetrichter *B* enthält ein Gemisch von 10 Kubikcentim. Schwefelsäure und 56 Kubikcentim. Wasser. Die URöhre *O* ist leer, *P* mit Bimsteinstücken gefüllt, während *Q* Chlorcalcium enthält. Der Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre *R* sind gewogen; Rohr *S* hält die Feuchtigkeit der eindringenden Luft

1) Chemic. News 56 S. 202; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *302.

zurück. Nachdem die Säure mit Hülfe des Hahnes *C* in die Kochflasche gelassen ist, lässt man aus der Flasche *L*, durch das Kalirohr *M* und weiter durch *N* einen kohlensäurefreien Luftstrom durch die Apparate

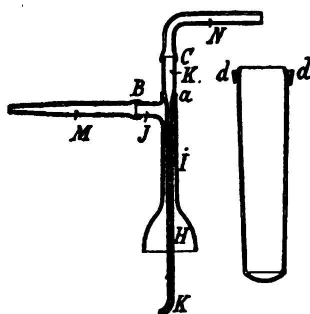
Fig. 48.



treten und erhitzt, bis sich *O* theilweise mit Verdichtungswasser gefüllt hat. Man lässt erkalten und bestimmt durch Gewichtszunahme die Kohlensäure.

Um chemisch gebundenes Wasser und Kohlenstoff zu bestimmen, benutzt Blair den Fig. 49 dargestellten Gooch'schen Tiegel.

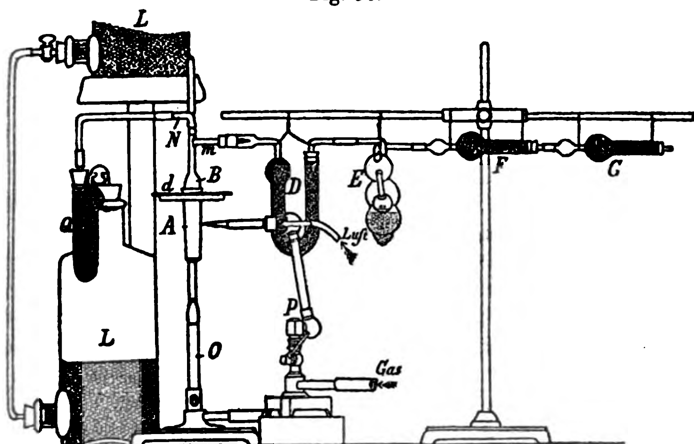
Fig. 49.



Der Helm *H* ist in die Röhre *IJ* ausgezogen; *I* wird durch *K* bei *a* verschlossen. Die Röhre *K*, welche am Ende umgebogen ist, ragt etwas in den Tiegel hinein. Die Glasröhren *M* und *N* sind bei *B* bezw. *C* an die Platinröhren angeschmolzen. *M* verjüngt sich nach dem freien Ende zu. Der Tiegel wird mit einem Gemisch von 1 bis 3 Grm. Erz und 7 Grm. geschmolzenem und gepulvertem sauren chromsauren Kalium gefüllt, der Helm aufgesetzt. Die Rinne *d* wird mit kleinen Stücken von neutralem wolframsauren Natrium gefüllt und ein luftdichter Verschluss zwischen Tiegel und Helm dadurch hergestellt, dass man die Stücke mit Hülfe einer Gebläseflamme schmilzt (Fig. 50 S. 169), wobei der untere Theil des Tiegels durch Wasser zu kühlen ist. Das Rohr *N* ist hierbei verschlossen, während *m* mit den gewogenen Apparaten *D*, *E*, *F* und der Röhre *G* verbunden ist. *D* und *F* sind mit Chlorcalcium gefüllt, während *E* Kalilauge enthält. *G* soll wiederum die Feuchtigkeit der Luft abhalten.

N wird nun mit *Q* und dadurch auch mit *L* verbunden, und ein Luftstrom durch *A* und die folgenden Apparate getrieben, während der Tiegel *A* durch den Brenner *O* erhitzt wird. Nach einiger Zeit vergrössert man die Hitze mit Hülfe der wagerechten Flamme des Gebläses *P* und lässt dasselbe 15 Minuten lang wirken. Die Gewichtszunahme von

Fig. 50.



D gibt das im Erz enthaltene chemisch gebundene Wasser an, während von der bei *E* und *F* gefundenen Zunahme die aus den Carbonaten stammende Kohlensäure in Abzug zu bringen ist.

Um die Alkalien zu bestimmen dampft Blair den in Salzsäure unlöslichen Rückstand von 5 bis 10 Grm. mit Flusssäure und Schwefelsäure fast bis zur Trockne, nimmt mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auf und fällt aus der klaren Lösung Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak. Nachdem dann der Kalk durch oxalsaures Ammonium ausgefällt ist, werden die Ammoniumsalze durch Verdampfen und Erhitzen des Rückstandes entfernt. Die Lösung wird mit Baryumhydrat versetzt, um Schwefelsäure und Magnesia auszufällen. Nach Zusatz von kohlensaurem Ammonium zur Trockne verdampft, wird der Rückstand nach dem Entfernen der Ammoniaksalze mit Wasser ausgezogen und nach Zusatz von etwas Salzsäure wiederum eingedampft und die Alkalien dann als Chlorverbindungen gewogen. Die weitere Behandlung geschieht in bekannter Weise mit Kaliumplatinchlorid, wobei zu beachten ist, dass die Chloralkalien häufig noch Chlormagnesium enthalten.

Um Kupfer, Blei, Arsen und Antimon zu bestimmen, werden 10 Grm. mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium so lange erhitzt, bis nur Kieselsäure zurückbleibt. Die Lösung wird verdünnt, filtrirt, mit schwefligsaurem Ammon reducirt und durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die Trennung der Schwefelmetalle und die weitere Behandlung ist bekannt.

Zur Bestimmung der Titansäure werden 5 Grm. der Erze mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, die Lösung filtrirt und der erstere mit Flusssäure und Schwefelsäure erhitzt. Nachdem der Ueberschuss dieser Säuren verjagt ist, wird der Rückstand mit kohlensaurem Natrium geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen und der unlösliche Antheil getrocknet. Die Lösung, welche nach dem Abdampfen der Erze mit verdünnter Salzsäure erhalten ist, wird durch schwefligsaures Ammon reducirt, die überschüssige Schwefligsäure verjagt und die Titansäure nebst Eisen mit essigsaurem Natrium ausgefällt. Der Niederschlag wird getrocknet, mit kohlensaurem Natrium geschmolzen und mit heissem Wasser ausgezogen. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit dem titansauren Natrium aus den in Salzsäure unlöslichen Antheil der Erze vereinigt und mit dem 15- bis 20fachen Gewicht an saurem schwefelsauren Natrium so lange geschmolzen, bis die Masse klar fliesst und gleichmässig braun gefärbt ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt sind, gelöst; verbleibt ein Rückstand, so besteht derselbe aus Kieselsäure. Man filtrirt, verdünnt zu 500 Kubikcentim. und fällt die Titansäure durch Kochen. Damit kein Eisenoxyd mit niederfällt, muss die kochende Lösung stets Schwefligsäure enthalten. Die Titansäure wird heiss abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen; man erhält dann stets klare Filtrate, was nicht immer der Fall ist, wenn kalt filtrirt wird. Ist die Titansäure trotzdem durch mitniedergefallenes Eisenoxyd roth gefärbt, so wird sie mit saurem schwefelsauren Kalium geschmolzen, gelöst und wiederum gefällt. Enthalten die Eisenerze viel Titansäure, so zersetzt man dieselben nicht mit Salzsäure, sondern schmilzt mit kohlensaurem Natrium, zieht die Schmelze mit Wasser aus und zersetzt den getrockneten Rückstand durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kalium und verfährt weiter in der oben beschriebenen Weise.

Die Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl von J. O. Arnold und H. J. Hardy [1]) beruht darauf, dass der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, wenn die Bohrspäne mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt werden. — Verfahren I soll in 20 Minuten ausgeführt werden können. Es liefert nur annähernde Ergebnisse, 0,2 Grm. Späne werden in die 200 Kubikcentim. fassende Kochflasche *A*, Fig. 51, gebracht, dann einige Stücke reines Zink und 20 Kubikcentim. Wasser hinzugefügt. Die Kochflasche ist mit der Röhre *F* und dem Cylinder *E* durch die Röhren *G* und *D* verbunden. *F* enthält bei 30, 40 und 50 Kubikcentim. Inhalt Theilstriche und 30 Kubikcentim. Natriumhydratlösung (1 Liter 25 Grm. NaHO). Der mit Theilung versehene Cylinder *E* ist mit verdünnter Schwefelsäure, 1 : 4, gefüllt. Die beiden Oeffnungen der Röhre *D* und die Austrittsöffnung von *G* sind verengt. *G* ist 30 Centim. lang und hat einen Durchmesser von 2 Millim. Man

1) Chemic. News 58 S. 41.

erhitzt die Mischung in *A* und schliesst Hahn *C*, sobald die Luft ausgetrieben ist, entfernt die Flamme und lässt 15 Kubikcentim. der verdünnten Säure aus *E* nach *A* überfliessen. Man öffnet *C* wieder, sobald sich der Druck des entwickelten Wasserstoffs bemerkbar macht und zwingt hierdurch die Gase durch die Natriumhydratlösung zu streichen. Man erhitzt schwach, bis die Späne gelöst sind und setzt dann die Erwärmung fort, bis die Flüssigkeit in *F* nach dem Erkalten um 10 Kubikcentim. zugenommen hat. Dieselbe wird nun mit 10 Kubikcentim. Bleiacetatlösung versetzt, welche genügend freie Säure enthält, um das Hydrat zu neutralisiren. (Zu diesem Behufe verdünnt man 200 Kubikcentim. 35proc. Säure mit 200 Kubikcentim. Wasser, welche 1 Grm. Bleiacetat gelöst enthalten.) Man mischt und vergleicht die braun gefärbte Flüssigkeit mit Normallösungen, welche bekannte Mengen Schwefelblei ent-

Fig. 51.

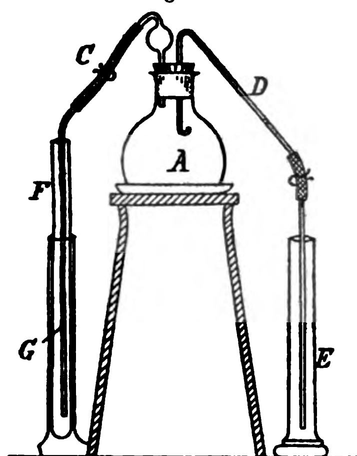
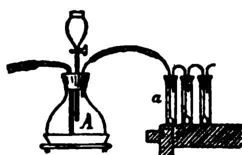


Fig. 52.

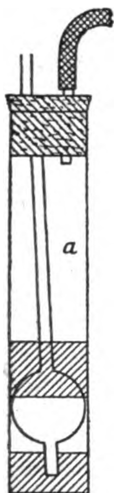


halten. Zur Herstellung derselben werden 0,4725 Grm. reines krystallisirtes Bleiacetat in 1000 Kubikcentim. stark verdünnter Essigsäure gelöst; 1 Kubikcentim. der Lösung entspricht, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, einer Schwefelmenge für 0,2 Grm. Stahl mit 0,02 Proc. Schwefel. — Bei einem Schwefelgehalt von 0,01 bis 0,04 Proc. kann der Fehler 0,01 betragen, bei 0,06 bis 0,1 Proc. 0,02 und bei sehr unreinen Stahlproben mit 0,11 bis 0,14 Proc. 0,03 Proc. Anwendung soll dies Verfahren nur finden, wenn es sich z. B. darum handelt in kurzer Zeit festzustellen, ob eine Probe schwedischer Stahl mit 0,01 Proc., englischer Stahl mit 0,05 oder unreiner Bessemer-Stahl mit 0,1 Proc. Schwefel ist.

Das zweite Verfahren soll sehr genaue Resultate ergeben. Die 250 Kubikcentim. fassende Zersetzungsflasche *A* (Fig. 52) trägt einen kleinen Scheidetrichter und ist durch eine, 3 Millim. inneren Durchmesser haltende Röhre mit einem Wasserstoffgasometer und durch eine, 3 Millim. äusseren Durchmesser haltende Röhre mit dem Waschapparat verbunden. Dieser besteht aus 15 mit einander verbundenen Cylindern *a*, jeder 7,5 Centim. lang und mit 1,2 Centim. innerem Durchmesser. Der erste Cylinder ist leer, jeder der 14 andern enthält genau 2 Kubikcentim. Blei-

acetatlösung, welche durch Lösen von 1,812 Grm. krystallisirtem Bleiacetat in schwacher Essigsäure und Verdünnen mit Wasser zu 1 Liter hergestellt ist. Der letzte Cylinder ist mit einer Saugflasche verbunden. Die Gasleitungsröhren der Cylinder *a* sind etwa 1,2 Centim. vom Ende zu Kugeln ausgeblasen, deren Durchmesser 0,1 Centim. geringer sind als die der Cylinder *a* (Fig. 53). Sobald Gas durchgeleitet wird, theilt sich die Flüssigkeit in jedem Cylinder in 2 Schichten, wie aus der Figur zu ersehen ist, wodurch eine vollständige Lösung erzielt wird. — In die Flasche *A* bringt man genau 2 Grm. der Stahlbohrspäne, dann 20 Kubikcentim. Wasser, taucht die Verbindungsröhre mit dem Gasometer in die Flüssigkeit ein und lässt 1 Liter Wasserstoff durch die gesammten Apparate streichen. Aus dem Scheidetrichter lässt man 30 Kubikcentim. verdünnte Schwefelsäure (1:4) in die Kochflasche *A* fliessen und erhitzt den Inhalt derselben vorsichtig. Die Absorption des Schwefelwasserstoffs ist in den Cylindern *a* angeblich so vollständig, dass der Inhalt eines zweiten Gefässes sich erst dann schwärzt, wenn in dem vorhergehenden alles Blei ausgefällt ist. Sobald die Zersetzung nahezu beendet ist, lässt man wiederum 1 Liter Wasserstoff durchstreichen. — Der Niederschlag eines jeden Cylinders entspricht genau 0,01 Proc. Schwefel. Eine schwache Färbung in dem letzten Cylinder kann man vernachlässigen oder der Stärke entsprechend als Tausendstel Procent dem Resultate beifügen. Schwefelwasserstoff soll in den Flüssigkeiten, nachdem das Blei ausgefällt ist, nicht mechanisch gelöst bleiben, sondern durch den Wasserstoff vollständig ausgetrieben werden. Auch sollen die Ergebnisse durch den Phosphorgehalt der Proben in keiner Weise beeinflusst werden. Auch ein Kupfergehalt ist angeblich ohne Einfluss. Aus spanischen Erzen erblasenes Roheisen wurde geschmolzen und mit Kupfer versetzt. Die Analyse ergab 0,43 Proc. Kupfer. Der Schwefelgehalt betrug mit Königswasser bestimmt, 0,017 Proc., während das beschriebene Verfahren 0,02 Proc. ergab. Hierbei war das gesammte Kupfer, wie auch Kohlenstoff und Silicium, metallisch abgeschieden und in der Kochflasche zurückgeblieben. (Vgl. jedoch S. 173.)

Fig. 53.



Das Verfahren zur Bestimmung des Schwefels im Eisen von L. L. de Koninck[1]) besteht darin, dass der entwickelte Schwefelwasserstoff, durch drei kleine, 2proc. Silbernitratlösung haltende Waschflaschen geleitet, einen Niederschlag von Schwefelsilber erzeugt, welcher abfiltrirt und mit Bromwasser behandelt, Bromsilber und Schwefelsäure gibt. Durch abermalige Filtration bekommt man die zu bestimmende Schwefelsäure in einer, von feuerfesten Bestandtheilen freien Lösung, also in dem für eine genaue Fällung besten Zustande. Die Silbernitrat-

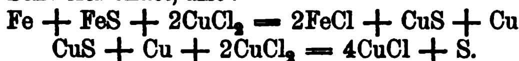
1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 311.

lösung wird vortheilhaft durch eine Chlorammonium haltige Lösung von Quecksilbercyanid ersetzt.

Die Bestimmung des Schwefels im Eisen durch Entwicklung als Schwefelwasserstoff ist nach C. Meineke[1]) ungenau, da ein Theil des Schwefels im Rückstande bleibt, wie folgende Analysen zeigen:

	Schwefel, als H_2S frei gemacht	im Rückstande	im Rückstande vom ganzen Gehalte
Spiegeleisen aus Westphalen (20 Proc. Mn)	0	0,030	100
	0,004	—	—
Spiegeliges Siegerländer Eisen	0,022	0,025	52
	0,023	0,028	55
	0,022	—	—
Schwedisches weisses Eisen	0,037	0,016	30
Thüringisches Stahleisen	0,062	0,010	14
	0,065	0,014	17
Graues Thomaseisen	0,114	0,069	37
	0,122	0,056	31
Weisses Thomaseisen	0,504	0,008	1,5
	0,519	0,008	1,5
Weisses Thomaseisen	0,599	0	0

Es ist somit eine Ausnahme, wenn man allen Schwefel als Schwefelwasserstoff erhält; oft ist das nur zur Hälfte oder zu einem Drittheile der Fall; ein Mal kam gar nichts heraus. Die im Rückstande verbliebene Menge ist nur bei den beiden letzten, von derselben Hütte stammenden Thomaseisen so gering, dass sie füglich unbeachtet bleiben mag. Bei den anderen Eisen ist sie aber so gross, dass, wollte man sie vernachlässigen, die Bestimmung des Schwefels als eine überhaupt unnütze analytische Arbeit betrachtet werden müsste. — Das Verfahren von Meineke beruht darauf, dass sich Eisen und Schwefeleisen mit Kupferchlorid zu Eisenchlorür, Kupfer und Schwefelkupfer umsetzen und dass Kupferchlorid in weiterer Einwirkung auf die beiden letzteren Kupferchlorür und Schwefel bildet, also:



$$Fe + FeS + 2CuCl_2 = 2FeCl + CuS + Cu$$
$$CuS + Cu + 2CuCl_2 = 4CuCl + S.$$

Es werden 5 Grm. des Eisens und etwa 50 Grm. Kupferchlorid-Chlorammonium in einem Becherglase mit etwa 250 Kubikcentim. heissen Wassers übergossen; unmittelbar darauf werden etwa 10 bis 15 Kubikcentim. Salzsäure hinzugefügt. Nun wird auf einem Drahtnetze annähernd in Siedhitze gehalten, bis alles oder fast alles ausgeschiedene Kupfer wieder gelöst ist. Je nach Umständen wird auch wohl noch

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 377.

Kupfersalz nachgesetzt[1]). Der Lösungsprocess geht sehr schnell vor sich und ist in der Regel in 15 Minuten beendet. Die Lösung des Kupferchlorürs in Kupferchlorid ist tiefbraun gefärbt; letzteres sowohl wie das im angewandten Kupfersalze vorhandene Chlorammonium hat jede Ausscheidung von Kupferchlorür verhindert. Es wird nun sofort auf ein nicht zu fest gelegtes Asbestfilter filtrirt und mit heissem Wasser, welchem anfangs etwas Salzsäure hinzugefügt werden kann, falls sich Kupferchlorür ausscheiden sollte, ausgewaschen. Auch das geht bei richtigem Asbestfilter ausnehmend rasch, gewöhnlich auch in etwa 15 Minuten von Statten. Der Rückstand wird nun aus dem Trichter mit einem Glasstabe herausgenommen, der Trichter mit möglichst wenig Wasser abgespült. Nach Zusatz einer Messerspitze voll Kaliumchlorates, welches einerseits die Oxydation unterstützen, andererseits der Schwefelsäure eine Basis bieten soll, sowie etwa 5 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 10 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. wird auf dem Sandbade erwärmt und zur Trockne verdampft. Nach Aufnahme mit Salzsäure, Digeriren, bis sicher alle Salpetersäure zersetzt ist und mässigem Verdünnen wird wieder filtrirt, ausgewaschen, im Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt und nach längerem Abklären das Baryumsulfat zur Wägung filtrirt. — Der letzte Theil der Oxydation, vom Filtriren nach dem Aufnehmen mit Salzsäure an, nimmt nun nicht immer einen so glatten Verlauf, wie aus der Beschreibung hervorzugehen scheint. Wäscht man den oxydirten Rückstand mit reinem Wasser aus, so gehen, wenn die Menge freier Salzsäure sich verringert hat, Kohlenstoffverbindungen in Lösung und trüben das Filtrat. Dieser Missstand, welcher leicht ein Gefühl der Unsicherheit hervorruft, lässt sich vermeiden, wenn man dem Waschwasser einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Diese Vorsicht ist auch anzurathen beim Auswaschen des Barymsulfates, zu welchem Zwecke man auch besser kaltes als heisses Wasser anwendet. Es ist ferner zu erwähnen, dass die Eisensorten, welche durch verdünnte Salzsäure nicht vollständig gelöst werden, auch der Einwirkung von Kupferchlorid zum Theil widerstehen. Man wird in diesem Falle erheblich eisenhaltige Rückstände bekommen und in Folge dessen gut thun, die freie Salzsäure nach dem letzten Aufnehmen auf dem Wasserbade thunlichst zu entfernen. — Diese Uebelstände, deren etwaige schädliche Wirkungen in der beschriebenen Weise leicht aufgehoben werden können, sind aber auch die einzigen, mit welchen Verf. die Methode behaftet gefunden hat. Bei einiger Uebung kann man es ferner dahin bringen, dass man eine Schwefelbestimmung in derselben Zeit ausführen kann, wie eine solche durch die Entwickelung als Schwefelwasserstoff, ohne Berücksichtigung eines Schwefelgehaltes der Rückstände und auf gewichtsanalytischem Wege. Dass sie an Genauigkeit nichts zu

---

1) Um an Kupfersalzen zu sparen, kann man, wie es nach mündlicher Mittheilung C. Hipe in Coblenz thut, das ausgeschiedene Kupfer durch im Preise billigeres Eisenchlorid lösen, oder von vorn herein die Zersetzung des Eisens durch ein Gemisch von Eisenchlorid und Kupferchlorid bewerkstelligen.

wünschen übrig lässt, zeigen die folgenden vergleichenden Analysen, ausgeführt an den oben erwähnten Eisensorten:

	Schwefelgehalte nach H_2S-Methode mit Berücksichtigung des Rückstandes	nach der $CuCl_2$-Methode
Westphälisches Spiegeleisen . .	0,030	0,029
Siegerländer spiegeliges Eisen .	0,047—0,051	0,052
Schwedisches Roheisen	0,053	0,059
Thüringisches Stahleisen . . .	0,079	0,088—0,087
Graues Thomaseisen (Minette) . .	0,183—0,181	0,169
Weisses Thomaseisen (Minette) .	0,512—0,523	0,509—0,507
Desgl.	0,599	0,604

Es ist darauf aufmerksam zu machen, dass die Kupferchloridreaction unter Umständen nicht ohne technisches Interesse sein dürfte, wenn auch auf einem ganz anderen metallurgischen Gebiete, nämlich dem der Kupfergewinnung auf nassem Wege durch Auflösen von Kupferstein und Gewinnung der in demselben enthaltenen Edelmetalle. Während bis jetzt ein vollständiges Abrösten der ganzen Menge des zu verarbeitenden Kupfersteines erforderlich ist und, wenn man zur Auslaugung Salzsäure benützt, ein gewisser Antheil des Silber in Kupferchlorid gelöst bleibt, würde man mit Anwendung der Reaction nur die Hälfte des Steines abzurösten nöthig haben. Zieht man aus diesem gerösteten Steine das Kupfer mit Salzsäure aus und lässt das gewonnene Kupferchlorid auf die andere Hälfte ungerösteten, fein gemahlenen Steines einwirken, so geht das in diesem enthaltene Schwefelkupfer und das als Chlorid vorhandene Kupfer ohne Anwendung neuer Säure in Chlorür über, welches durch die stets noch vorhandene Säure oder etwas Chlornatrium in Lösung gehalten werden kann.

Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und ähnlichen Arbeiten empfiehlt W. Thörner[1]) einen mit bequemem Kühler versehenen Kolben.

Einheitliche Untersuchungsverfahren empfiehlt M. A. v. Reis[2]). Im Laboratorium des Stahlwerkes „Rothe Erde" haben sich folgende Verfahren bewährt:

Zur Bestimmung von Schwefel werden 5 Grm. Eisen in einem Destillirkolben von etwa 500 Kubikcentim. Fassungsraum mit 100 Kubikcentim. Wasser übergossen. Durch den Pfropfen des Kolbens geht ein Gasleitungsrohr und ein mit Hahn versehener Trichter, aus dem nach und nach 50 Kubikcentim. concentrirte Salzsäure zugeführt werden. Die Gase durchziehen zuerst ein etwa 100 Kubikcentim. fassendes Kölbchen, dann ein mit Kugel von etwa 100 Kubikcentim. versehenes Leitungsrohr mit feiner Oeffnung, das in ein Becherglas von etwa 300 Kubikcentim.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *487.
2) Stahl und Eisen 1888 S. 39, 186 u. 827.

führt. Dieses ist mit 50 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd und 50 Kubikcentim. 2,5proc. Ammoniak beschickt. Wenn die Gasentwickelung nach dem Säurezusatz allmählich aufgehört hat, wird langsam erwärmt, eine Zeit lang gekocht und dann der Rest der Gase mittels eines Kohlensäurestroms in den Becher getrieben. Die Flüssigkeit im Becherglase wird 5 Minuten lang gekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit 10 Kubikcentim. Chlorbaryum gefällt. — Für schnelle Bestimmungen ist das Verfahren von Wiborgh (J. 1886. 32) beachtenswerth.

Weitere Versuche ergaben, dass das Verfahren von Platz (J. 1887. 267) ungenau ist, weil eine bestimmte Menge Baryumsulfat in der Eisenlösung bleibt, bei der Lösung der Probe in Salpetersäure etwas Schwefelwasserstoff entweicht und ein Theil des Schwefels als solcher ausgeschieden wird und in Folge dessen der Oxydation entgeht. — Das zweite von Platz angegebene Verfahren, Ausfällen mit Ammoniak und partielle Filtration, ist kaum durchführbar. Die Schwefelsäure wird einfach als basisches Eisensulfat ausfallen, und das Ammoniak wird dem Eisenoxyd nur eine geringe Menge der Schwefelsäure zu entziehen vermögen. — Das Verfahren von Tamm (J. 1887. 264) ist wohl das genaueste, welches wir bis jetzt besitzen, ist aber wegen der beträchtlichen Zeitdauer, welche zu seiner Ausführung nöthig ist, zu Betriebsanalysen nicht geeignet. Als Auflösungsmittel wird warmes Königswasser benutzt; dieses Lösungsmittel konnte Reis aber bei Thomaseisen nicht verwenden, da das plötzliche Einbringen von 5 Grm. Metall in das warme Säuregemisch eine so heftige Reaction hervorrief, dass Bechergläser von etwa 900 Kubikcentim. Inhalt nicht ausreichten, um ein Ueberschäumen zu verhindern. Statt dessen wurde das ebenfalls bei Tamm angegebene Kaliumchlorat und Salzsäure benutzt; bei dieser Lösungsart muss ebenfalls sehr vorsichtig gearbeitet werden, um keinen Verlust an Schwefelsäure zu erleiden. Am besten verfährt man folgendermaassen: 5 Grm. Eisen werden mit 10 Grm. chlorsaurem Kali und 50 Kubikcentim. Wasser zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Flüssigkeit fügt man etwa 1 Kubikcentim. Salzsäure; hierbei tritt eine heftige Reaction ein, indem etwa die Hälfte des Eisens unter Bildung von Eisenoxyd vom Kaliumchlorat oxydirt wird; der Säurezusatz hat hier nur den Zweck, die Reaction einzuleiten. Wenn diese nachlässt, werden etwa 5 Kubikcentim. Salzsäure hinzugefügt; dies wird von Zeit zu Zeit wiederholt, bis die Chlorentwicklung aufhört und Alles in Lösung gegangen ist. — Um Zeit zu gewinnen, kürzt Tamm sein Verfahren in der Weise ab, dass er, statt die Lösung nach Zusatz von Chlorbaryum einzudampfen, dieselbe mit Ammoniak neutralisirt, wobei nur 2 bis 3 Milligrm. schwefelsauren Baryts noch in Lösung bleiben. Reis fand diese Menge dagegen zwischen 2,5 bis 6 Milligrm. schwankend.

Das Verfahren von Meineke (S. 173) scheint allen berechtigten Forderungen, besonders denen auf Ausfällen der Schwefelsäure in oxydfreier Lösung, zu entsprechen; es ist überdies bei weitem nicht so zeitraubend wie das Tamm'sche, da es gestattet, eine grössere Anzahl Be-

stimmungen innerhalb 10 Stunden fertig zu stellen. Bei sehr genauen Bestimmungen wird freilich das schwefelsaure Baryum über Nacht stehen müssen. Bei Thomaseisen jedoch versagt das Verfahren zum Theil, da es keine oxydfreie Lösung liefert. — Das Phosphoreisen wird ja bekanntlich vom Kupferchlorid nur wenig angegriffen; dasselbe bleibt somit zum Theil beim Schwefel zurück und nach dem Oxydiren und Abfiltriren erhält man eine ziemlich stark eisenhaltige Lösung. Bemerkenswerth ist, dass bei den grauen Eisensorten nur wenig oder gar kein Eisen sich in der Lösung findet; je weisser aber das Roheisen ist, desto eisenhaltiger ist die sich ergebende Lösung. Man ist hier wieder genöthigt, die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Chlorbaryum zur Trockne einzudampfen; denn eine Neutralisirung, wie Meineke sie vorschlägt, genügt hier nicht, wie ja aus Tamm's Angaben hervorgeht und eigene Versuche bestätigten. Hierdurch wird aber das Verfahren beinahe so zeitraubend, wie das von Tamm. Betreffs der Ausführung des Verfahrens fand Reis, dass Schwefelverluste eintreten, wenn, wie angegeben, Salzsäure sofort nach dem Wasserzusatz hinzugefügt wird, dass dagegen keine Verluste entstehen, wenn man erst mit Wasser 15 Minuten erwärmt und dann unter Zusatz von 10 Kubikcentim. aufkocht.

Da dieses Verfahren wegen der erforderlichen Zeit für Betriebsanalysen nicht verwendbar ist, so empfiehlt Reis das Verfahren von Eschka[1]) in folgender Weise für Eisenanalysen zu verwenden. Es werden 5 Grm. Eisen mit ebensoviel Magnesiamischung (2 Th. Magnesia und 1 Th. Soda) in einer Platinschale gemengt und dann 10 Minuten in einer Muffel heller Rothglut ausgesetzt; hierbei bildet sich ein lockerer Kuchen, welcher mit einem Agatstempel zerdrückt wird; dann wird noch weitere 20 Minuten lang geglüht und während dieser Zeit dreimal mit dem Platinspatel umgerührt. Nachdem man die erkaltete Masse in ein Becherglas gebracht hat, wird sie mit 100 Kubikcentim. heissen Wassers übergossen, 10 Minuten stark gekocht und darauf filtrirt und ausgewaschen. Um das zeitraubende Auswaschen zu umgehen, wiegt man statt 5 Grm. 6 Grm. weniger 70 Milligrm. ein; diese sind ein Ausgleich gegenüber dem Glührückstand, welcher einen Raum von etwa 3,5 Kubikcentim. einnimmt. Die gekochte Masse wird dann in einen 300-Kubikcentim.-Kolben gespült, gekühlt, aufgefüllt und 250 Kubikcentim. durch ein Faltenfilter abfiltrirt; diese entsprechen nun genau 5 Grm. Eisen. Um etwa vorhandene niedrigere Oxydationsstufen des Schwefels zu oxydiren, werden während des Auskochens der Masse 5 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Das Filtrat wird nunmehr mit 10 Kubikcentim. Salzsäure versetzt und nach Hinzufügung von Chlorbaryum auf die Hälfte eingekocht. Nach 3- bis 4stündigem Stehen in der Wärme wird abfiltrirt; die ganze Analyse ist in 6 Stunden fertig. — Vergleichende Versuche mit diesem Verfahren und dem Schwefelwasserstoffverfahren ergaben folgende Resultate:

---

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 116.

Nr.	Schwefel-wasserstoff-Methode Proc.	Im Kolben gebliebener Schwefel in der Flüssigkeit Proc.	im Rückstand Proc.	Summe Proc.	Magnesia-Methode Proc.	Verlust bei der alten Methode Proc.
1	0,035	0,003	0,005	0,043	0,039	0,008
2	0,030	0,002	0,008	0,040	0,043	0,010
3	0,033	0,004	0,004	0,041	0,039	0,008
4	0,032	0,002	0,005	0,039	0,040	0,007
5	0,050	0,002	0,005	0,037	0,059	0,007
6	0,053	0,006	0,010	0,069	0,067	0,016
7	0,071	0,002	0,005	0,078	0,080	0,007
8	0,072	0,003	0,010	0,085	0,080	0,013
9	0,090	0,006	0,008	0,104	0,100	0,014
10	0,107	0,006	0,010	0,123	0,130	0,016
11	0,181	0,006	0,020	0,207	0,200	0,026
12	0,252	0,010	0,015	0,277	0,280	0,025
13	0,531	0,009	0,010	0,550	0,540	0,019
14	0,044	0,000	0,008	0,052	0,054	0,008
15	0,088	0,000	0,007	0,095		0,007
16	0,029	0,000	0,008	0,037		0,008
17	0,014	0,000	0,015	0,029	0,030	0,015
18	0,070	0,000	0,025	0,095	0,093	0,025

Für Betriebsanalysen ist noch immer das Schwefelwasserstoffverfahren brauchbar, für Controlanalysen und bei Streitigkeiten ist das Verfahren von Tamm und von Reis vorzuziehen.

Zur Bestimmung von Silicium werden 2 Grm. Roheisen oder bis zu 10 Grm. Stahl in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst, für je 1 Grm. 15 Kubikcentim. Nach der Lösung folgt ein Zusatz von Schwefelsäure (1:2) von 25 bis 50 Kubikcentim. Die Lösung wird in eine Schale gebracht, verdampft, bis alle Salpetersäure vertrieben ist, mit 100 bis 200 Kubikcentim. Wasser versetzt, bis zur Lösung des Eisensalzes gekocht, filtrirt, mit verdünnter Salzsäure (1:3) und heissem Wasser gewaschen. Soll jedoch die Analyse schon in wenig Stunden abgeliefert werden, so wird nach M. Esser nach erfolgter Lösung des Eisens für jedes Grm. Eisen 10 Kubikcentim. conc. Salzsäure und 30 Kubikcentim. Schwefelsäure (1:1) zugefügt. Die in einem Becherglase von etwa 750 Kubikcentim. befindliche Lösung wird auf einer Asbestplatte so lange gekocht, bis die flüchtigen Säuren vertrieben sind, und Eisensalz anfängt sich auszuscheiden. Man lässt den Rückstand etwas abkühlen, fügt vorsichtig Wasser zu und behandelt weiter, wie oben.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff werden 2 bis 5 Grm. Eisen in einem langhalsigen, etwa 500 Kubikcentim. fassenden 35 Centim. hohen Kolben mit 5 Kubikcentim. Chromsäurelösung (1:1) für je 1 Grm. Eisen übergossen, dann 200 Kubikcentim. mit Chromsäure gesättigte Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew. den Wänden des Kolbens entlang

vorsichtig eingegossen und auf diese 50 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,1 spec. Gew. geschichtet. Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Kochen erhitzt und die sich entwickelnden Gase durch folgende Vorrichtung geleitet: Der Pfropfen des Kolbens ist zweifach durchbohrt; durch das eine Loch geht ein mit Glashahn versehenes Rohr bis zum Boden des Kolbens; dieses Rohr steht mit einem mit Natronkalk beschickten U-Rohr und einem Fläschchen mit Kalilauge in Verbindung. In der zweiten Durchbohrung steht eine 20 Centim. hohe, mit 8 bis 10 Windungen versehene Spirale von 5 Millim. Weite. An diese schliesst sich ein Verbrennungsrohr mit einer 30 Centim. langen Schicht von Kupferoxyd, festgehalten von Asbestpfropfen, welches in einem Verbrennungsofen in Rothglut gehalten wird. Die Gase durchziehen dann eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure, darauf ein mit einem feuchten Baumwollpfropfen versehenes U-Rohr mit Chlorcalcium. Auf dieses folgt das Absorptionsrohr, ein U-Rohr, dessen einer Schenkel und etwa ein Viertel des andern mit ausgeglühtem Bimsstein gefüllt ist, auf das eine Schicht kleiner Kieselsteine und darauf Chlorcalcium sich lagert. Der Bimsstein wird mit etwa 5 Kubikcentim. möglichst concentrirter Kalilauge benetzt. An das Absorptions- reiht sich ein mit Natronkalk und Chlorcalcium beschicktes Schutzrohr und zuletzt der Aspirator. (J. 1887. 243.) Das Verfahren ist gut aber zeitraubend, so dass für den täglichen Gebrauch das Verfahren von Wiborgh (J. 1887. 245) vorzuziehen ist. Für Stahluntersuchungen wird das colorimetrische Verfahren angewendet. — Die Bestimmung des Mangans geschieht nach dem Verfahren von Wolff (J. 1885. 12) mit der von Brand (J. 1887. 271) angegebenen Abänderung.

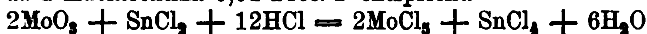
Zur Bestimmung des Phosphors wird 0,5 bis 1 Grm. Roheisen in einer Schale mit 25 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. versetzt, zur Trockne eingedampft, die Säure durch Glühen vertrieben, dann abgekühlt, mit 10 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure versetzt und bis zum Syrup eingedickt. Nunmehr werden 10 Kubikcentim. concentrirte Salpetersäure und nach einigen Minuten heisses Wasser zugefügt. Hierauf wird filtrirt und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, der Ueberschuss mit Salpetersäure weggenommen und der kochenden Flüssigkeit 50 Kubikcentim. Molybdänlösung zugefügt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen bei 70 bis 80° kann filtrirt werden. — Stahl wird in der früher (J. 1887. 257) beschriebenen Weise behandelt. — Neuerdings empfiehlt Reis folgendes Verfahren: Nachdem das Eisen gelöst, der Phosphor gefällt ist und der Molybdänniederschlag sich vollständig abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abgehebert mit einem Heber, welcher ein paar Millimeter von dem zugeschmolzenen Ende mit seitlichen Löchern versehen ist. Haben die angewendeten Bechergläser ganz flachen Boden, so gelingt es, die Flüssigkeit bei schwacher Neigung des Glases bis auf 5 Kubikcentim. zu entfernen, ohne dass das Geringste vom Niederschlag mitgerissen wird. Die

Flüssigkeit wird sammt dem Niederschlag aufs Filter gegossen und das Glas durch dreimaliges Auswaschen mit je etwa 10 Kubikcentim. Salpetersäurewasser (50 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 im Liter) vom Niederschlage befreit. Ist die Flüssigkeitsmenge nach dem Abhebern etwas gross, so darf das Filter jedesmal nur halbvoll gegossen werden, damit die Ränder sich nicht mit Eisenlösung vollsaugen. Ist der Niederschlag auf das Filter gebracht, so wird dasselbe einmal gründlich gewaschen. Die Lösung erfolgt, indem man 15 Kubikcentim. Citratlösung aus einer mit weiter Oeffnung versehenen Stechpipette auf das Filter fliessen lässt. Die Citratflüssigkeit besteht aus einer Lösung von 10 Grm. Citronensäure, welche mit 100 Kubikcentim. Ammoniak von 0,91 zu 1 Liter verdünnt wird. Stärkere Citronensäurelösungen sind hier nicht zu verwenden, da sonst bei niedrigem Phosphorgehalt die Ausscheidung des Magnesianiederschlages nur langsam oder auch gar nicht vor sich geht. In diesem Fall müsste man zu dem lästigen Umrühren der Flüssigkeit greifen. Nach Zusatz der Citratlösung wird wie gewöhnlich mit 2,5proc. Ammoniak ausgewaschen. In der Regel bleiben die Filter ganz weiss, eine schwache Röthung von dennoch ausgeschiedenem Eisenoxyd ist ohne Bedeutung. — Zur Bestimmung des Phosphors im Roheisen mit Hilfe von Citronensäure werden nach v. Reis 0,5 bis 1 Grm. in Salpetersäure aufgelöst, mit Kaliumpermanganat und Chlorammonium behandelt und mit Molybdän gefällt. Zu der Fällungsflüssigkeit, welche etwa 150 Kubikcentim. beträgt, wird ebensoviel zum Sieden erwärmtes Ammoniumnitratwaschwasser hinzugefügt; dies hat lediglich den Zweck, das Eisen auf eine grössere Flüssigkeitsmenge zu vertheilen. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt, wird die Flüssigkeit so viel als möglich abgehebert; dann werden 10 Kubikcentim. 50proc. Citronsäurelösung und 15 Kubikcentim. Ammoniak hinzugefügt. Ist die entstandene Lösung durch reducirte Molybdänsäure grün gefärbt, so wird dieses durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd gehoben. Hierauf werden 10 bis 20 Kubikcentim. Magnesiamischung unter Umrühren hinzugefügt, noch $^1/_2$ Minute umgerührt, 15 Kubikcentim. Ammoniak hinzugesetzt und eine weitere halbe Minute umgerührt; der Magnesianiederschlag wird nach 10 Minuten abfiltrirt. Nach diesem Verfahren vermag man in weniger als 2 Stunden in 5 bis 6 Eisenproben den Phosphor mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. — Gegenwart von Arsen ist bei diesem Verfahren bedeutungslos.

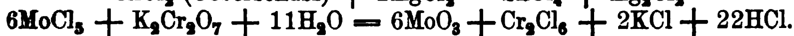
Zur Bestimmung des Arsens wird wie bei der Phosphorbestimmung verfahren. Da beim Glühen der Rückstand von 5 oder 10 Grm. Stahl feste Kuchen am Boden bildet, welche sehr schwer von der Salzsäure angegriffen werden, müssen sie vorher mit einem Platinspatel möglichst zerkleinert werden. Da die Verbindung der Arsen- mit Molybdänsäure sich sehr langsam abscheidet, muss der gelbe Niederschlag wenigstens 24 Stunden bei 40 bis 50° Zeit zum Absetzen haben; ebenso lange muss der Magnesia-Niederschlag stehen. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, erhitzt, mit Schwefel-

wasserstoff gefällt und das ausgeschiedene Schwefelarsen filtrirt und gewaschen. Dieses wird nun in ein kleines Becherglas gespült, mit Hülfe von chlorsaurem Kalium und Salzsäure oder von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, wieder mit Magnesialösung gefällt, nach 24 Stunden filtrirt und gewogen.

Zur maassanalytischen Bestimmung von Phosphor in Schmiedeisen oder Stahl löst Campbell[1]) 1 Grm. Stahl in 20 bis 25 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., kocht die Lösung auf die Hälfte ein und fügt 10 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. zu, kocht weiter und fällt mit Hülfe von chlorsaurem Kalium das Mangan aus. Durch Zusatz von möglichst wenig Salzsäure wird der Ueberschuss an Kaliumchlorat zersetzt und das gefällte Mangansuperoxyd wieder aufgelöst, 5 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. zugesetzt und das Ganze auf 10 bis 15 Kubikcentim. eingekocht. Man verdünnt mit der gleichen Menge Wasser, lässt erkalten, fällt das Eisen durch Ammoniak und löst den Niederschlag mit Salpetersäure wieder auf. Mit 20 Kubikcentim. Molybdänlösung fällt Campbell nun die Phosphorsäure aus, filtrirt, nachdem das Gemisch 10 Minuten bei 60° gestanden hat und wäscht in bekannter Weise aus. Der Niederschlag wird mit Ammoniak gelöst und zu 70 bis 80 Kubikcentim. verdünnt, mit 15 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 6 bis 8 Tropfen Zinnchloridlösung versetzt, so dass ein neu zugefügter Tropfen keine dunklere Färbung hervorbringt. Nachdem nun noch 10 Kubikcentim. einer 7proc. Quecksilberchloridlösung zugesetzt sind, wird geschüttelt. Aus einer Bürette wird nun ein Ueberschuss einer Kaliumbichromatlösung (1 Kubikcentim. = 0,0001 Grm. P) zu der Flüssigkeit gegeben (bei Bessemerstahl 12 bis 15 Kubikcentim.), und nachdem mit 10 Kubikcentim. Ammoniak die Salzsäure theilweise neutralisirt ist, wird der Chromatüberschuss durch Eisenchlorürlösung (1 Kubikcentim. = 0,0001 Grm. P) ermittelt. Die verbrauchten Kubikcentim. Chromatlösung um die Kubikcentim. Eisenchlorürlösung vermindert, ergeben den Phosphorgehalt in Proc., da 1 Kubikcentim. 0,01 Proc. P entspricht.


$$2MoO_3 + SnCl_2 + 12HCl = 2MoCl_3 + SnCl_4 + 6H_2O$$


$$SnCl_2 \text{ (Ueberschuss)} + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$


$$6MoCl_3 + K_2Cr_2O_7 + 11H_2O = 6MoO_3 + Cr_2Cl_6 + 2KCl + 22HCl.$$

Soll Roheisen untersucht werden, so löst man 1 Grm. in Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., fügt 5 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. zu, verdampft zur Trockne und erhitzt, bis sich die Säuren verflüchtigt haben. Der Rückstand wird mit 10 Kubikcentim. Salzsäure versetzt, erhitzt, etwas Wasser zugefügt und filtrirt. Zu der Lösung werden 10 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. gesetzt, auf 10 bis 15 Kubikcentim. eingedampft und dann in der obigen Weise behandelt.

Die Bestimmung des Phosphors im Stahl wird nach

---

1) Journ. Anal. Chem. 1887 S. 370.

M. Ukena[1]) im Laboratorium der Hütte Phönix in Laar in folgender Weise ausgeführt. Von den möglichst feinen Bohrspänen werden 3 bis 5 Grm. als Einwage in Berliner Porzellanschalen von 180 Kubikcentim. Inhalt mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gelöst; für je 1 Grm. Eisen genügen 12 Kubikcentim. Salpetersäure, zum Lösen des getrockneten Eisensalzes je 6 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. Die Lösung geschieht auf einem Luftbade (Fig. 54), welches aus einem starken kupfernen Kessel mit genau darauf passendem Deckel besteht. In dem Deckel befinden sich in gleichen Abständen 7 Vertiefungen, in welche 7 Casserollen mit Porzellangriff ein wenig lose eingepasst sind, so dass sie auch nach dem Erwärmen leicht herausgenommen werden können. Auf den Griffen stehen die Nummern der Proben. Der Kessel, welcher in einem Gestelle von Eisenblech mit dem Einschnitt *a* für den Gasbrenner ruht, bewährt sich, falls eine Stichflamme vermieden wird. — Die Lösung geschieht in der mit einem Uhrglase bedeckten Casserolle, indem man die Säure nach und nach zusetzt. Wenn das letzte Aufschäumen vorüber ist, setzt man die Casserolle auf das Luftbad und arbeitet mit einer nicht zu starken Gasflamme, bis die Probe vollständig gelöst ist. Nach der Lösung verwendet man zum Eindampfen anfangs den vollen Gasdruck, gegen den Schluss indessen eine kleinere Flamme, wobei die Casserolle mit einem Uhrglase theilweise zugedeckt wird, um ein etwaiges Spritzen zu verhüten. Das Glühen geschieht in der zugedeckten Casserolle, erst vorsichtig, später indessen bei abgehobenem Uhrglase kräftig. — Die Ausführung des Lösens in Salpetersäure, des Eindampfens, des Glühens und des Lösens in Salzsäure dauert etwa 2 Stunden. — Der in bekannter Weise hergestellte gelbe Niederschlag wird nach dem Auswaschen sofort auf dem Filter in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel

Fig. 54.

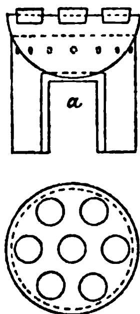


Fig. 55.

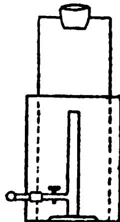
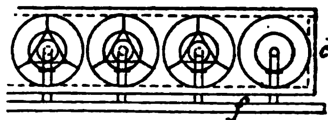


Fig. 56.



von 110 Kubikcentim. Inhalt zur Trockne gebracht. Bei diesem Verfahren bleibt beim Lösen des Niederschlages die geringe Menge Kieselsäure auf dem Filter. Das Eindampfen geschieht auf einem Wasserbade, welches aus starkem Kupferblech besteht, mit 40 Oeffnungen im Deckel. — Zum gelinden Erhitzen des Niederschlages dient ein Eisengestell *c* (Fig. 55 und 56) mit aufliegendem Drahtnetz, auf dem ein Thondreieck steht, in welchem

1) Stahl und Eisen 1888 S. 255.

der Porzellantiegel ruht. An der Gasleitung *f* befinden sich in jeder Abtheilung 6 Querstücke für Gasbrenner, so dass bei 6 Abtheilungen 36 Proben zu gleicher Zeit erhitzt werden können.

Zur Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl löst P. W. Shimer[1]) 1 Grm. der Probe in 20 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und fügt der Lösung 10 Kubikcentim. einer 2proc. Permanganatlösung in 4 Theilen von je 2,5 Kubikcentim. hinzu. Nach einigen Minuten, wenn das Permanganat zersetzt und ein starker Braunsteinniederschlag zu sehen ist, gibt man 5 Kubikcentim. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zu der Mischung und weiter 5 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure und 5 Kubikcentim. Wasser, sobald die Chlorentwicklung aufgehört hat. Man dampft die Mischung ein, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, lässt abkühlen, vermischt mit 5 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und mit so viel Wasser, als zur Lösung des Niederschlages nothwendig ist, kocht, filtrirt und wäscht nun mit Wasser nach. Die weitere Behandlung, das Fällen mit Molybdänlösung u. s. w. ist bekannt. Sobald die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages nicht vollkommen klar ist, filtrirt sie Shimer, löst den Rückstand in Salzsäure und lässt die Lösung in die ammoniakalische Flüssigkeit tropfen, bis der gelbe Niederschlag wieder ausfällt. Man fügt nun einen geringen Ueberschuss an Ammoniak hinzu, kocht einige Minuten, filtrirt, löst den Niederschlag auf dem Filter durch einige Tropfen Salpetersäure, fällt diese Lösung durch molybdänsaures Ammonium, löst den Niederschlag durch Ammoniak auf und fügt die Lösung dem ersten Filtrate hinzu.

Bestimmung des Phosphors durch Molybdänfällung. C. Meineke[2]) findet, entgegen der Angabe von Tamm (J. 1887. 264), dass Mangan ohne jeden Einfluss auf die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdate ist. — Wood (J. 1887. 260) erhielt durch einfaches Lösen von Stahlen $^2/_3$, M. A. v. Reis (J. 1887. 257) $^3/_4$ des Gesammtphosphors in fällbarer Form, Meineke dagegen 56 bis 88 Proc. — Zur Bestimmung des Gesammtphosphors ohne das lästige Abdampfen und Glühen der Nitrate ist von Wood (J. 1887. 260) und von Meineke (J. 1886. 28) Oxydation der Nitratlösung durch Chromsäure empfohlen worden. v. Reis hat bei Prüfung der Methode wiederholt gefunden, dass sich dem Molybdänniederschlage Chromoxyd beigesellt und dass in Folge dessen der Magnesianiederschlag ein zu hohes Resultat gab, wenn nicht vor der Magnesiafällung das Chromoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd zu Chromsäure oxydirt wurde. Meineke vermuthet, dass dieses Mitfallen von Chromoxyd durch Mangel an Salpetersäure bedingt war. Man hat selbst von grossen Mengen freier Salpetersäure unvollständige Fällung nicht, wohl aber bei Mangan daran ein Mitfallen von Eisenoxyd zu befürchten. Das gilt wohl auch beim Chromoxyde.

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 283.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 68.

Der durch Ausfallen von Chromoxyd veranlasste Fehler konnte sich in erheblichem Maasse auch nur bei Bestimmung des Phosphors als Magnesiumpyrophosphat bemerkbar machen, während er bei direkter Wägung des Molybdänniederschlages einer verschwindend kleinen Phosphormenge entsprochen hätte. — P. Vorwerk (J. 1887. 261) bestätigt die Sicherheit und schnelle Ausführbarkeit des von Meineke empfohlenen Verfahrens der Oxydation durch Chromsäure und Ueberführen des gelben Niederschlages durch sehr gelindes Glühen in $Mo_{24}O_{68}P_2O_5$. Die von ihm mitgetheilten Beleganalysen von verschiedenen Stahlen und Roheisen stimmen auf das Genaueste mit den durch Abdampfen und Glühen und Wägung des Magnesiumpyrophosphat erhaltenen Resultaten. Aber mit einer Einschränkung gibt er doch sein Gutachten ab, nämlich hinsichtlich hochgekohlter Eisen (mit mehr als etwa 3 Proc. Kohlenstoff); für diese zieht er die Abdampf- und Glühmethode als sicherer vor. Mit diesen Eisensorten hat auch Meineke weniger günstige Erfolge erzielt. Es war nach diesen Erfahrungen sein Bestreben, die oxydirende Wirkung der Chromsäure noch mehr, als es durch reichlichen Zusatz von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. geschehen konnte, zu erhöhen. Als einfaches Mittel stellte sich die Anwendung von Schwefelsäure dar. Die an und für sich geringe Befürchtung, dass diese auf die Molybdänfällung einen nachtheiligen Einfluss üben könne, hat sich nicht bestätigt; es scheint im Gegentheil die Anwesenheit von Ammoniumsulfat günstig auf schnelles Abklären des anscheinend viel dichter ausfallenden Niederschlages zu wirken. — Das Verfahren gestaltet sich mit dieser Abänderung wie folgt: 4,375 Grm. Eisen werden in 40 bis 50 Kubikcentim. Salpetersäure im bedeckten Becherglase gelöst; für manganreiche Eisen genügen 40 Kubikcentim., während für manganarme die höhere Zahl Kubikcentim. zu wählen ist. Nach erfolgter Lösung werden 30 Kubikcentim. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure: 1 Vol. Wasser) zugesetzt und wird auf etwa 15 bis 20 Kubikcentim. abgedampft. Nun fügt man 2,5 bis 3 Grm. Chromsäure (nicht mehr) in concentrirter Lösung oder in Krystallen hinzu und erhält bei wiederbedecktem Becherglase etwa 10 Minuten im Sieden. Hiermit ist vollständige Oxydation etwa vorhanden gewesener Phosphorsäure und der gelösten Kohlenstoffverbindungen erreicht. Ohne vollständig erkalten zu lassen, verdünnt man vorsichtig mit Wasser. — War zu weit eingedampft, so scheidet sich Mangansuperoxyd ab, welches leicht Phosphorsäure enthalten könnte. Man kann dieses durch Wasserstoffsuperoxyd wieder reduciren. Dabei erfolgt aber auch Reduction an Chromsäure zu Chromoxyd; das ist der Hauptgrund, weshalb anzurathen ist, nicht übergrosse Mengen Chromsäure anzuwenden; denn mit dieser wächst auch die erforderliche Menge Wasserstoffsuperoxyd. Das hätte an und für sich Nichts zu sagen, wenn dasselbe nicht stets geringe Mengen Phosphorsäure enthielte. Das reinste Präparat hat W. Halberstadt in Weissensee bei Berlin geliefert; aber auch in diesem war noch 0,0007 Grm. Phosphor in 100 Kubikcentim. enthalten. Bei Verbrauch grösserer Mengen sind dieselben abzumessen und die darin enthaltene

Phosphormenge zu berücksichtigen. Die nunmehr nur von Kieselsäure und etwaigem Graphit getrübte Lösung wird auf 250 Kubikcentim. verdünnt und durch ein trockenes Faltenfilter gegossen. Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden 100 Kubikcentim. abpipettirt, nach theilweiser Neutralisation der freien Säure durch Ammoniak auf 85 bis 90° erwärmt und mit 50 bis 100 Kubikcentim. Molybdänlösung gefällt. — Es ist gut, diese Fällung in einem nicht zu kleinen Becherglase vorzunehmen, so dass die Flüssigkeit die halbe Höhe desselben nicht erreicht. Neigt man das Glas, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, so weit, dass ein Theil des Glasbodens von Flüssigkeit entblösst wird, so erhält man denselben vollkommen frei von Niederschlag; dieser wird auch bei vorsichtigem Zurückbringen des Glases in normale Stellung nicht wieder aufgerührt. Beobachtet man nach etwa $^1/_2$ Stunde, dass die vom Niederschlage befreite Stelle des Glasbodens auch jetzt noch frei davon ist, so ist Fällung und Abklärung vollständig und die Flüssigkeit kann mit einem Heber bis auf minimale Mengen abgezogen werden. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filter gesammelt, zunächst mit einer salpetersauren 10proc. Lösung von Ammoniumnitrat und zuletzt, zur Entfernung etwa abgeschiedenen Ammonium-Kieselmolybdates, einige Male mit kaltem Wasser ausgesüsst und durch schwaches Glühen in Molybdän-Phosphormolybdat ($P_2O_5 . Mo_{24}O_{68}$) überführt; jedes Gramm von diesem entspricht jetzt 1 Proc. Phosphor.

M. A. v. Reis (J. 1887. 257) hat bei Stahlanalysen Kaliumpermanganat statt der Chromsäure benutzt und damit sehr befriedigende Resultate erhalten. Meineke hat dieses Verfahren mit einigen Aenderungen auch auf hochgekohlte Eisen und zwar mit bestem Erfolge angewandt. Wie vorhin löste er 4,375 Grm. des Eisens in 40 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. Bei Gegenwart von viel Mangan beobachtete er jetzt auf Zusatz auch an kleineren Mengen Permanganat sofort eine Abscheidung von Mangansuperoxyd, wohl auf Grund der bekannten Umsetzungsformel



$$Mn_2O_7 + 3MnO = 5MnO_2;$$

denn bei manganarmen Roheisen blieb die Flüssigkeit klar. Wiederholt erhielt er ferner erheblich zu niedrige Phosphorgehalte, wenn er die zur Oxydation bestimmte Permanganatmenge auf ein Mal hinzufügte. — Mit durchaus befriedigendem Resultat arbeitete er indessen, wenn er nach erfolgter Lösung 25 Kubikcentim. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) und zunächst 5 Kubikcentim. einer Lösung von 15 Grm. Permanganat im Liter Wasser zusetzte und zum Kochen erhitzte. Nach einigen Minuten setzte er weitere 5 Kubikcentim. Permanganat zu und ein drittes Mal: in der Regel schied sich jetzt Mangansuperoxyd aus, dessen Menge sich auf nochmaligen Zusatze von Permanganat zu vermehren schien. Zur Sicherheit unterhielt er aber das Kochen nach nochmaligem Zusatze von 5 Kubikcentim. Permanganat noch einige Minuten. — Nach kurzem Abkühlen reducirte er das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch vorsichtigen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Die Lösung war jetzt wohl

etwas stärker gefärbt, als es eine von organischen Verbindungen ganz freie Eisennitratlösung zu sein pflegt, enthielt aber allen Phosphor durch Molybdänlösung fällbar. Die erkaltete Lösung wurde nun auf 250 Kubikcentim. gebracht und im Uebrigen genau wie bei der Oxydation durch Chromsäure beschrieben ist, behandelt. — Die folgende Zusammenstellung der nach verschiedenen Oxydations-Verfahren erhaltenen Resultate dürfte zur Genüge die Anwendbarkeit der vorstehend beschriebenen Methoden, gleichzeitig auch die häufig unvollständige Fällung bei Chromsäure-Oxydation ohne Schwefelsäure erweisen:

	Oxydation durch Abdampfen und Glühen Proc., P	Oxydation durch HNO_3+CrO_3 Proc. P	Oxydation durch $HNO_3+H_2SO_4+CrO_3$ Proc. P	Oxydation durch $KMnO_4$ Proc. P
Thomaseisen . . .	1,822—1,839	1,863	1,859	—
„ . . .	2,708—2,711	2,764	2,830	—
Schwed. Roheisen .	0,045	—	0,046—0,047—0,048	0,042
Spiegeleisen				
mit 10 Proc. Mn	0,085—0,084	—	0,080—0,084—0,084	—
„ „ 20 „ „	0,124	—	0,127—0,129	—
„ „ 20 „ „	0,091—0,088—0,091	—	0,087	0,095—0,090
Ferromangan				
mit 51 Proc. Mn	0,264—0,264—0,258	0,216	0,265—0,273	0,256—0,249
„ „ 52 „ „	0,288—0,281—0,279	0,265	0,275—0,275	0,277—0,270
„ „ 53 „ „	0,371—0,382	0,366	0,377—0,374	0,361—0,358
„ „ 78,1 „ „	0,375—0,378	0,358	0,386—0,373	0,361
„ „ 78,6 „ „	0,160—0,160	0,147	0,163—0,164	0,169

Die in Eisenerzen vorkommenden organischen Stoffe pflanzlichen Ursprungs haben keinen Einfluss auf die Fällung der Phosphorsäure.

Zur Bestimmung des Phosphors löst L. S. Clymer[1]) 5 Grm. Eisen in 40 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., verdampft bis der Geruch nach Säure verschwunden ist, setzt 30 Kubikcentim. starke Salzsäure hinzu, verdampft bis zur beginnenden Ausscheidung des Ferrisalzes, verdünnt etwas mit Wasser und filtrirt vom Graphit ab. Nun fügt man etwa 5 Kubikcentim. einer conc. Lösung von Ammoniumbisulfit hinzu und setzt zur Beschleunigung der Reduction des Ferrisalzes abwechselnd Ammoniak und Salzsäure zu. Den Ueberschuss an Schwefligsäure entfernt man durch Zusatz von wenig Kaliumchlorat, so dass nur wenig Eisenoxyd gebildet wird, neutralisirt dann mit Ammoniak und kocht einige Minuten mit Natriumacetat, löst den Niederschlag auf dem Filter in ungefähr 10 bis 15 Kubikcentim. starker Salzsäure, setzt 5 bis 7 Grm. Citronensäure zu, macht mit Ammoniak stark alkalisch, versetzt mit einigen Kubikcentim. Magnesiamischung und rührt, bis ein Niederschlag entsteht, wozu oft 10 bis 15 Minuten erforderlich sind. Man lässt über Nacht stehen, filtrirt, glüht, wägt, löst das Pyrophosphat im Tiegel in starker Salpetersäure, filtrirt, glüht den

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 52.

Rückstand in demselben Tiegel und wägt. Der Unterschied beider Gewichte gibt das Magnesiumpyrophosphat.

Zur Bestimmung des Titans und Phosphors in Eisenerzen bringt man nach E. P. Jennings[1]) 1 bis 5 Grm. der fein gepulverten Probe in ein Becherglas, setzt concentrirte Salzsäure hinzu und kocht, indem man durch Bewegen der Mischung das Ansetzen des Pulvers zu verhindern sucht. Nach wenigen Minuten ist die Zersetzung beendigt, nur die Titansäure, oder der grösste Theil derselben, in Lösung gegangen, während Kieselsäure, unzersetzte Silicate und nicht gelöste Titansäure als Rückstand verbleiben. Man verdünnt mit Wasser, ohne vorher zu filtriren, neutralisirt nahezu mit kohlensaurem Natrium, reducirt das Eisenoxyd durch Schwefligsäure, fügt 50 Kubikcentim. Essigsäure hinzu und füllt zu 500 Kubikcentim. auf. Man kocht 1 Stunde lang und fällt dadurch die gesammte Titansäure und einen kleinen Theil der Phosphorsäure. Nach dem Filtriren wäscht man mit heisser 10proc. Essigsäure nach. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und mit 10 Th. Soda geschmolzen. Die Schmelze wird durch heisses Wasser ausgezogen und das Filtrat, welches phosphorsaures und kieselsaures Natrium enthält, dem bereits erhaltenen Filtrate mit der Hauptmasse der Phosphorsäure zugefügt. Der Rückstand, welcher aus titansaurem Natrium und Eisenoxyd besteht, wird durch verdünnte Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit etwas Schwefligsäure und 25 Kubikcentim. Essigsäure versetzt, verdünnt und gekocht. Die Titansäure fällt rein nieder; sie wird nach dem Filtriren mit verdünnter Essigsäure gewaschen. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den vereinigten Filtraten ist zu beachten, dass diese auch Kieselsäure in Lösung enthalten.

Einfluss von Schwefel bei Eggertz' colorimetrischer Kohlenstoffbestimmung. T. W. Hogg[2]) findet entgegen der Behauptung von Eggertz, dass der Einfluss des Schwefels ein sehr störender ist. Schwedische Stahlsorten mit nur geringen Spuren Schwefel geben mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. klare Lösungen, sobald jedoch der Schwefelgehalt eine Höhe von 0,05 Proc. erreicht, bleibt er zum Theil als solcher schwebend in der Flüssigkeit und verursacht derartige Trübungen, dass die Genauigkeit der Bestimmung sehr in Frage gestellt wird. Dieser Uebelstand wird mit steigendem Schwefelgehalt noch empfindlicher.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl stellt F. Sharpless[3]) Vergleichsflüssigkeiten in folgender Weise her: 1. 25 Grm. Kobaltchlorür werden in 50 Kubikcentim. Wasser unter Zusatz von 5 Kubikcentim. Salzsäure von 1,20 spec. Gew. gelöst; 2. 50 Grm. Kupferchlorid und 3. 50 Grm. Eisenchlorid in

1) Engineering Mining Journ. 45 S. 475.
2) Chemic. News 58 S. 175.
3) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 54.

je 100 Kubikcentim. Wasser mit 1 Kubikcentim. Salzsäure. Durch Vermischen von 50 Kubikcentim. angesäuertem Wasser mit 16,4 Kubikcentim. Kobaltchlorür-, 5 Kubikcentim. Kupfer- und 19,2 Kubikcentim. Eisenchloridlösung wird die „Kohlenstofffarbe“ hergestellt, während 280 Kubikcentim. angesäuertes Wasser und 5 Kubikcentim. Kobaltchlorür-, 3,4 Kubikcentim. Kupferchlorid- und 15,8 Kubikcentim. Eisenchloridlösung die „Eisenfarbe“ erzeugen. — Werden z. B. je 0,5 Grm. Eisen mit 0,35 und 0,49 Proc. Kohlenstoff in 12 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gelöst und nach dem Erkalten filtrirt, so zeigen die Filtrate dieselben Färbungen, als wenn 7 Kubikcentim „Eisenfarbe“ mit 1,8 und 3,7 Kubikcentim. „Kohlenstofffarbe“ versetzt werden. Sollen die Bestimmungen bei Licht ausgeführt werden, so bilden 70 Kubikcentim. angesäuertes Wasser, 1,7 Kubikcentim. Kobaltchlorür-, 9 Kubikcentim. Kupferchlorid- und 2,7 Kubikcentim. Eisenchloridlösung die „Eisenfarbe“, während 32 Kubikcentim. Kobaltchlorür-, 4 Kubikcentim. Kupferchlorid- und 10,5 Kubikcentim. Eisenchloridlösung die „Kohlenstofffarbe“ vorstellen.

Zur colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung verwendet W. Robinson[1]) als Vergleichslösungen die von Eggertz (J. 1881. 10; 1883. 8) empfohlenen schwachsauren Lösungen von Kobalt-, Kupfer- und Eisenchlorid. Von zwei Sorten Bessemerstahl, welche 0,3 bez. 0,5 Proc. Kohlenstoff enthalten, werden 0,5 Grm. mit 12 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. 15 Minuten bei 100° erwärmt. Darnach werden Salznormale hergestellt, eine sog. braune Normale aus 87,5 Kubikcentim. Wasser mit 0,8 Proc. Salzsäure (1,12), 5,7 Kubikcentim. Kobaltchlorid, 2,5 Kubikcentim. Kupferchlorid, 4,3 Kubikcentim. Eisenchlorid, — und eine sog. grüne Normale aus 82,6 Kubikcentim. säurehaltigem Wasser, 5,4 Kubikcentim. Kobalt-, 5 Kubikcentim. Kupfer- und 7 Kubikcentim. Eisenchlorid. Die Farbenstärke der beiden Lösungen ist gleich, obwohl die letztere eine grünliche Schattirung besitzt. Die braune Normale ist für den 0,5proc. Stahl zu benutzen. Wird die grüne Normale auf $^3/_5$ ihrer Stärke verdünnt, so ergibt sie die Farbe des 0,3proc. Stahls. Die Verdünnungen geschehen mit säurehaltigem Wasser. Kleinere Unterschiede in den Farbenabstufungen werden mit den Chloriden berichtigt. Aus den beiden 0,5-Normalen werden nun die Lösungen für die zwischenliegenden Kohlenstoffgehalte hergestellt. Um z. B. 10 Kubikcentim. von der Normale für 0,48 herzustellen, ist nach der Formel: $0,5 : 0,48 = 10 : x$ 9,6 Kubikcentim. Normale und 0,4 Kubikcentim. Wasser nöthig. Der Antheil der braunen und grünen Normale bestimmt sich nach der Entfernung des gesuchten von den beiden Grenznormalen, in diesem Falle 0,02 und 0,18. Die 9,6 Kubikcentim. werden deshalb nach dem Verhältniss 0,02 : 0,18 getheilt. Die 10 Kubikcentim. 0,48 Normale bestehen demnach aus 0,4 Kubikcentim. Wasser, 8,64 Kubikcentim. brauner und 0,96 Kubik-

1) Iron Oct. 1887 S. 391.

centim. grüner Normale. In entsprechender Weise werden auch die anderen Normale hergestellt, welche jedoch nur bei Tageslicht brauchbar sind. — Für Lampenlicht besteht die 0,5-Normale aus 86,8 Kubikcentim. Wasser, 7,4 Kubikcentim. Kobalt-, 1,5 Kubikcentim. Kupfer-, 4,3 Kubikcentim. Eisenchlorid, die grüne Normale aus 85,6 Kubikcentim. Wasser, 7,7 Kubikcentim. Kobalt-, 2,2 Kubikcentim. Kupfer-, 4,5 Kubikcentim. Eisenchlorid.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl empfiehlt H. Le Neve Foster[1]) das sog. Tintometer von Lovibond. Dasselbe besteht aus einem Cylinder, getheilt durch eine Mittelwand, welche bei dem Ocular dünn wie eine Messerschneide ist; das untere Ende besteht aus zwei gleich grossen Oeffnungen, welche mittels Diaphragmen in Grösse und Form verändert werden können. Die beiden Oeffnungen sind durch das dicke Ende der Mittelwand getrennt, welche, ebenso wie die Seitenwände des Rohrs, mit Nuthen versehen ist, um die Kanten der Normalgläser wie auch die Seiten des Glasgefässes, welches zur Aufnahme der zu vergleichenden Flüssigkeit bestimmt ist, unsichtbar zu machen. Das Ganze ist so eingerichtet, dass das einzige, das Auge des Beobachters treffende Licht in gleichen Mengen durch die Flüssigkeit in dem Glasgefäss einerseits und die Normalgläser andererseits durchgehen muss. — Als zwei Stahlproben von zwei verschiedenen Chemikern untersucht wurden, schwankten die Angaben von 0,17 bis 0,25 bez. 0,38 bis 0,65 Proc. Foster glaubt, dass diese Fehler sich durch Verwendung von Normalgläsern wesentlich vermindern lassen.

C. H. Ridsdale bemerkt zu dem Vortrage, dass ein grosser Theil dieser Unterschiede auf eine oder mehrere Ursachen zurückzuführen ist, wie z. B. 1. Grösse und Dicke der Bohrspäne, Abwesenheit feinerer Theile; 2. Dauer des Kochens und Menge der Säure; 3. Ueber- oder Unterverdünnung; 4. die kleinen verwendeten Mengen (0,1 bis 0,2 Grm.) ergeben keinen richtigen Durchschnitt der Probe; 5. zu grosse Verschiedenheit zwischen dem Kohlenstoff der Probe und der Normale. — In Bezug auf 1. ist zu bemerken, dass, falls die feinen Theile nicht abgesiebt werden, diese, da ihre Einwage leichter ist, öfters benutzt werden; sie lösen sich beinahe augenblicklich, und ihre Farbe wird zum grössten Theil zerstört, während die gröberen Theile sich lösen. Auch von dem Bohrer stammende Theile finden sich dabei; Ridsdale siebt deshalb immer die feineren Theile ab. Bei dem Abwiegen sollten Späne von derselben Grösse und Dicke wie die des Normalstahls benutzt werden, sonst geht das Lösen der Späne ungleich schnell vor sich. Hinsichtlich Nr. 2 ist es wohl bekannt, dass langes Kochen den Kohlenstoff beinahe vollständig zerstört. Wenn deshalb ein Theil der Späne infolge seiner feinen Zertheilung in Lösung gegangen ist, während die gröberen Theile noch in der Lösung begriffen sind, wird man zweifellos zu niedrige

1) Iron and Steel Inst.; Stahl und Eisen 1888 S. 767.

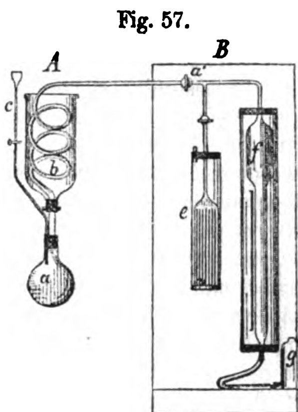
Resultate erhalten. Dieselbe Folge hat das Hinzufügen von zu viel Säure zu irgend einer der Proben. Hinsichtlich Nr. 3 bemerkte Ridsdale, dass bei den Methoden, deren Normale zu einem bestimmten Volumen verdünnt wird und deren Proben bis auf die gleiche Schattirung verdünnt werden, grosse Neigung herrscht, die Proben zu stark zu verdünnen, besonders wenn die zu vergleichenden Farben stark sind. In diesem Falle ist auch das Vergleichen mit grösseren Schwierigkeiten verbunden. In Bezug auf Nr. 4 fügt er hinzu, dass die Unterschiede zwischen der Aussenseite und dem inneren Kern desselben Stückes besonders dort hervortreten, wo die Stücke aus sehr grossen Blöcken gewalzt sind, wie z. B. beim Blechwalzen, und ist es sehr wünschenswerth, dass sowohl bei Normalen als bei den Proben die Stücke durch die Mitte in der Längsrichtung gebohrt werden bis zu einigen Millimetern von der Aussenseite. Geschieht dies nicht, so kann es vorkommen, dass die Späne von verschiedenem Kohlenstoffgehalt sind; Späne dagegen, in oben angegebener Weise hergestellt, werden, da sie radial sind, die dem Stück entsprechende Durchschnittsmenge an Kohlenstoff halten. Es erscheint ebenfalls wünschenswerth, dass eine genügende Menge Bohrspäne benutzt werde, um einen wirklichen Durchschnitt zu erhalten. Hingegen bietet die Menge der hierdurch entstehenden Flüssigkeit eine ernste Schwierigkeit, wenn die Normale auf ein bestimmtes Volumen und die Probe auf deren Schattirung verdünnt wird. Beim Gebrauch des Apparates von Ridsdale (J. 1887. 239) kann man grössere Mengen ($^1/_2$ bis 1 Grm.) Stahl nehmen, Probe und Normale können auf dasselbe Maass (300 bis 500 Kubikcentim.) verdünnt, und der Kohlenstoff bestimmt werden durch das Höhenverhältniss der Probe und der Normale, welche bei der Vergleichung eines Theiles jeder Lösung in dem Apparat die gleiche Farbenschattirung haben. Hinsichtlich Nr. 5 ist anzuführen, dass, wenn eine Normale mit 0,2 Proc. Kohlenstoff und eine andere mit 0,4 Proc. in Säure aufgelöst und eine Zeitlang gekocht werden, und wenn die erste auf 20 Kubikcentim., die zweite auf 40 Kubikcentim. verdünnt werden, die Farbenschattirung dem Kohlenstoffgehalt entsprechen mag, doch, wenn beide in derselben Menge Säure gelöst und gleich lang gekocht werden, die Probe mit 0,4 Proc. Kohlenstoff eine Lösung von mehr als zweimal so tiefer Farbenschattirung geben wird, als die Probe mit 0,2 Proc. Kohlenstoff. In Folge dessen ist es sehr nothwendig, dass die gebrauchte Normale die möglichst gleiche Menge Kohlenstoff halte wie die Probe, woraus hervorgeht, dass für gute Arbeit eine fortschreitende Reihe von Normalen mit einer Abweichung von nicht mehr als 0,1 Proc. Kohlenstoff zwischen jeder der Reihen erforderlich ist.

Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen nach dem Verfahren von Mc. Creath und Ullgreen (J. 1887. 242) soll der kohlenstoffhaltige Rückstand, welcher beim Lösen der Probe verbleibt, nur schwer von den beigemengten Chlorverbindungen durch Auswaschen befreit werden können. Bei der Verbrennung entwickelt

sich dann neben der Kohlensäure Chlor, welches zu falschen Resultaten Veranlassung geben kann. — Zur Vermeidung dieses Uebelstandes mischt L. de Koninck[1]) dem Rückstande etwas Silbersulfat bei und fällt dadurch das Chlor als Chlorsilber aus, welche Verbindung durch eine Mischung von Schwefel- und Chromsäure vollkommen unzersetzbar sein soll.

Das Wiborg'sche Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl (J. 1887. 246) hat M. A. v. Reis[2]) in folgender Weise verbessert. Die Lösevorrichtung *A* (Fig. 57) besteht aus einem etwa 200 Kubikcentim. fassenden Kochkolben *a*, dessen doppelt durchbohrter Stopfen ein Trichterrohr *c* und eine 5 Millim. weite Kühlschlange *b* trägt. Die Vorrichtung *B* zum Messen der Kohlensäure besteht — wie bereits von Schlösing[3]) angegeben — aus Messrohr *f*, Standflasche *g* mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit und Kaliapparat *e*. Für einen Kohlenstoffgehalt von unter 0,5 Proc. werden 3 Grm. eingewogen, von 0,5 bis 1 Proc. 2 Grm., für 1 bis 2 Proc. 1 Grm., für 2 bis 4 Proc. 0,5 Grm., für höheren Procentgehalt 0,3 Grm.; für je 1 Grm. Eisen werden 10 Kubikcentim. gesättigte neutrale Kupfersulfatlösung zugefügt, die man je nach der Menge des Eisens $^1/_2$ bis 1 Stunde unter häufigem Umschütteln einwirken lässt; dann wird für je 1 Grm. Eisen 5 Kubikcentim. Chromsäurelösung (1 Grm. CrO_3 in 1 Kubikcentim.) zugefügt. Hierzu werden vorsichtig 120 Kubikcentim. mit Chromsäure gesättigte Schwefelsäure von 1,65 spec. Gew. (100 conc. Schwefelsäure und 52 Wasser) und 30 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,10 spec. Gew. (100 conc. Schwefelsäure und 850 Wasser) gefügt. Der Kolben *a* soll bis nahe am Hals gefüllt sein. Kann man beim Apparat bleiben, so lässt man sofort die volle Flamme wirken, bis die Flüssigkeit nahe dem Sieden ist; die Flamme wird dann klein gedreht bez. ganz entfernt, bis die erste Reaction sich gemässigt hat; dann wird sie so geregelt, dass die Flüssigkeit in ruhigem Sieden bleibt. Beim Anfang des Versuches wird die Standflasche *g* so hoch gehangen, dass nur einige Centim. Verdünnung entstehen; von Zeit zu Zeit muss während des Versuches die Flasche gesenkt werden, damit immer ein Unterdruck bleibt. Es ist darauf zu sehen, dass die heisse Flüssigkeit den Gummistopfen nicht berührt, da dieser unter Kohlensäureentwicklung

Fig. 57.



1) Rev. univers. 1888 S. 332.
2) Stahl und Eisen 1888 S. 257.
3) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. *241.

sofort angegriffen würde. Die Kohlensäure wird in bekannter Weise bestimmt.

Kohlenstoffbestimmung. Zum Abfiltriren von Kohlenstoff, welcher in einem Porzellanrohr verbrannt werden soll, verwendet Th. M. Drown[1]) Trichter, bei denen der äussere Durchmesser der Trichterröhren etwas kleiner als der innere Durchmesser der Verbrennungsröhren ist; beträgt der letztere z. B. 15 Millim., so ist der erstere 12 Millim. Der Trichter wird mit Asbest gefüllt. Zur Unterstützung desselben dient ein Platin- oder Kupferdraht, dessen eines Ende zu einer flachen Spirale gewunden ist, welche eben in den Trichterhals hineinpasst, während das andere Ende grade durch die Röhre hindurchgeht und aus der unteren Oeffnung hervorragt. Man verbindet den Trichter mit der Luftpumpe, vertheilt den zerpflückten Asbest in Wasser und füllt den Trichter $^1/_4$ mit Asbest an; dann filtrirt man die Kohlenstoff enthaltende Lösung. Ist keine Pumpe vorhanden, so füllt man den Trichter $^1/_2$ bis $^2/_3$ mit losem Asbest an. Vermöge der weiten Röhre geht die Filtration rasch von statten. Sobald der Kohlenstoff abfiltrirt und ausgewaschen ist, trocknet man und entfernt den Draht, indem man denselben an dem hervorstehenden Ende aus der Röhre hervorzieht, steckt diese in die Verbrennungsröhre und bringt den Trichterinhalt mit Hülfe eines Glasstabes in dieselbe. An den Wandungen haftenbleibende Theile schiebt man mit einigen losen Asbeststopfen nach. — Zur Gesammtkohlenstoffbestimmung in Eisen, Stahl u. dgl. mit Hülfe von saurer Kupferchloridlösung lässt Drown 100 bis 150 Kubikcentim. einer fast gesättigten Lösung von Ammonium-Kupferchlorid Tropfen auf Tropfen über die Eisenspäne fliessen, welche sich auf dem Asbest in dem Trichter befinden, wodurch alles Eisen aufgelöst und entfernt wird. Der in dem Asbest verbleibende Rückstand, welcher allen Kohlenstoff enthält, wird mit etwas Salzsäure gewaschen, getrocknet und in der eben beschriebenen Weise in die Verbrennungsröhre gebracht.

Kohlenstoffbestimmung im Eisen. B. Blount[2]) versuchte seit dem Jahre 1884 den Kohlenstoff in Stahl u. dgl. dadurch zu bestimmen, dass er die bei dem Lösen der Probe in Säure entstehenden Kohlenwasserstoffe u. s. w. über rothglühendes Kupferoxyd leitete, die gebildete Kohlensäure auffing und wog. Die so erhaltenen Resultate stimmten untereinander nicht überein, ausserdem waren sie stets geringer, als die nach Ullgreen's Verfahren erhaltenen. — Blount schlägt nun vor, bei den Verfahren, welche die Anwendung von Kupfersulfat bedingen, zur Erhöhung der Löslichkeit von Stahl in folgender Weise zu verfahren: Die Probe wird auf einem Platinblech in das Gefäss gesetzt, welches die Kupferlösung enthält, und mit dem positiven Pol eines Daniell'schen Elementes verbunden. Der andere Pol ist mit einer Kupferplatte verbunden, welche sich in der Flüssigkeit befindet und dem Stahlstück ziem-

1) Chemic. News 57 S. 223.
2) Chemic. News 57 S. 27.

lich nahe kommt. In dem Maasse wie sich der Stahl löst, scheidet sich Kupfer aus, welches jedoch durch den Strom zum grössten Theil wieder aufgelöst wird. Der ausgeschiedene Kohlenstoff oxydirt sich nicht, wenn der Strom so geleitet wird, dass sich das ausgeschiedene Kupfer eben wieder auflöst. Der Kohlenstoff bleibt zuletzt nur mit ganz geringen Mengen Kupfer vermischt zurück, und kann z. B. sofort mit Chromsäure oxydirt werden, ohne dass das Kupfer entfernt zu werden braucht. Dies Verfahren unterscheidet sich von dem Weyl'schen dadurch, dass ein vorsichtiges Regeln des Stromes zur Vermeidung der Kohlenstoffoxydation und der Entwicklung von Kohlenwasserstoffen nicht nöthig und die Form der Probestücke gleichgiltig ist.

Zur Abscheidung des Kohlenstoffes aus Eisen empfiehlt T. W. Hogg[1]) das beim Behandeln mit Kupferchlorür gebildete Kupferchlorür mit Eisenchlorid zu zersetzen. Oder man übergiesst die Eisenspäne mit Kupferchloridlösung von 1,35 spec. Gew., setzt überschüssige Eisenchloridlösung hinzu, rührt 5 Minuten lang und erhitzt zum Sieden.

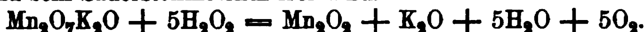
Bei der Bestimmung von Mangan in Stahl vermeidet Fr. Julian[2]) das Filtriren des Mangansuperoxydes, indem er dasselbe in der Flüssigkeit durch Titration bestimmt. Die Stahlprobe wird in einer Porzellanschale durch 20 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst, die Lösung auf ein geringes Volumen gebracht und mit 30 Kubikcentim. farbloser Salpetersäure versetzt. Beim Fällen des Mangans durch Kaliumchlorat vermeidet man jeden unnützen Ueberschuss und bedeckt die Schale bei dem Fortkochen des Chlors. Nach dem Erkalten bringt man die Lösung mit dem Niederschlage in ein Becherglas, welches 400 Kubikcentim. Wasser enthält und 25 Kubikcentim. Eisenammoniumsulfatlösung (28 Grm. des krystallisirten Salzes im Liter). Man titrirt nun mit Permanganatlösung (1,5 Grm. im Liter).

Manganbestimmung. L. Schneider[3]) empfiehlt die Ueberführung des Mangans in Uebermangansäure durch Wismuthtetraoxyd in Gegenwart von Salpetersäure. Bei einer Verdünnung von 1 Milligrm. Mangan auf etwa 2 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. erhält man nach Zusatz von Wismuthtetraoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten eine vollständige Oxydation. Ein sanftes Brausen von entweichendem Sauerstoff begleitet die Reaction, und ist ein Ueberschuss des Tetraoxydes vorhanden, so kennzeichnet das Aufhören desselben zugleich die Vollendung der Oxydation. Nun lässt man die Flüssigkeit einige Minuten ruhig stehen. Das Wismuthtetraoxyd setzt sich zu Boden, während die darüber stehende Lösung alles Mangan als Uebermangansäure enthält. Letztere wird durch ein Asbestfilter vom Rückstande getrennt und durch Titration die Menge desselben bestimmt.

---

1) Chemic. News 58 S. 199.
2) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 249.
3) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Cl. 17. März 1888; gef. einges. Sonderabdr.

— Wasserstoffsuperoxyd entzieht der Uebermangansäure den Sauerstoff indem es derselben gegenüber als energisches Reductionsmittel auftritt, während es anderseits der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure vollkommen widersteht. Beim Zusammenbringen mit Uebermangansäure verbinden sich seine Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff dieser Säure, während sein Sauerstoffmolekül frei wird.



$$Mn_2O_7K_2O + 5H_2O_2 = Mn_2O_2 + K_2O + 5H_2O + 5O_2.$$

Die Reduction geht augenblicklich vor sich, ohne Zwischenprodukte zu bilden, und die Titration kann mit jeder Menge Mangan in der Lösung, wie sie durch die Oxydation mit Wismuthtetraoxyd erhalten wird, vorgenommen werden. Man bestimmt den Gehalt der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösungen mit Chamäleon, und verdünnt hiernach mit so viel Wasser, dass man eine etwa 0,5 Proc. Wasserstoffsuperoxyd haltende Titerflüssigkeit erhält. Von einer derartigen Lösung entspricht 1 Kubikcentim. nahezu 3 Milligrm. Mangan. Sie ist in dieser Verdünnung ziemlich gut haltbar, so dass man eine solche Lösung mehrere Monate benützen kann. Nach einiger Zeit muss ihr Wirkungswerth mit Chamäleonlösung von bekanntem Titer aufs Neue bestimmt werden. — Für die Titerprüfung des Wasserstoffsuperoxydes gibt man zu einer genau gemessenen Menge Chamäleon so viel verdünnte Salpetersäure, dass 1 Milligrm. Mangan in etwa 2 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. enthalten ist, und lässt nun unter häufigem Schwenken der Uebermangansäurelösung so lange von der zu prüfenden Lösung zufliessen, bis die zuletzt blassrothe Farbe durch Zugabe eines Tropfens verschwunden ist. Die verdünnte Salpetersäure stellt man sich durch Mischen von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure mit 2 Vol. Wasser dar. Von der Reinheit dieser Säure von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes überzeugt man sich leicht, indem man einen Theil derselben mit einem Tropfen Chamäleonlösung versetzt; die hierdurch entstehende rothe Färbung darf im Verlaufe einiger Minuten nicht verschwinden. Die Gegenwart freier Salpetersäure ist der Titration der Uebermangansäure in jeder Hinsicht förderlich, indem dieselbe nicht blos die Fällung von Mangansuperoxyd während der Titration grösserer Mengen Mangan verhindert, sondern auch die freiwillige Zersetzung sehr geringer Mengen Uebermangansäure hemmt. Weder in rein wässeriger, noch in der mit anderen Säuren versetzten Lösung verbleiben sehr geringe Mengen davon so lange unverändert, wie in verdünnter Salpetersäure, auch hat diese Säure weniger Neigung Manganoxydsalze zu bilden wie Schwefelsäure. — Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist häufig durch geringe Mengen Chloride verunreinigt, anderseits werden durch den Silbergehalt des käuflichen Wismuthes leicht geringe Mengen Silber in die Lösung gelangen. Beim Titriren wird daher in diesem Falle eine weisse Trübung von Chlorsilber entstehen, welche jedoch der Beobachtung der rothen Erde während der Titration durchaus nicht hinderlich ist. Keineswegs darf man zur Titerflüssigkeit einen Ueberschuss von salpetersaurem Silber geben, um diesen Chlorgehalt zu entfernen. Salpetersaures Silber erleidet beim Stehen mit

Wasserstoffsuperoxyd eine Umsetzung, deren Natur noch nicht erkannt ist, welche jedoch bei der Titration störend wirkt, indem die hierbei entstandenen Produkte langsamer auf Uebermangansäure einwirken und die violettrothe Farbe verändern. — Die Titration ist nur dann als vollkommen gelungen zu betrachten, wenn sich während derselben wohl die Intensität, nicht aber der charakteristische violettrothe Ton der Farbe verändert.

Zur Ausführung des Verfahrens werden von Stahl und manganarmen Roheisensorten 5 Grm. in 100 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst und nach vollendeter Lösung kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten werden noch 100 Kubikcentim. Salpetersäure von gleicher Concentration zugegeben und die Lösung mit etwa 10 Grm. Wismuthtetraoxyd einige Minuten digerirt. Bei Eisensorten, welche mehrere Procente Mangan enthalten, löst man 1 Grm. in Salpetersäure und verdünnt die Lösung durch Zugabe von 200 bis 300 Kubikcentim. von derselben Säure. Erze oder Schlacken, welche in Salpetersäure unlöslich sind, werden mit Salzsäure gekocht, der Rückstand, welcher bei den meisten Manganerzen noch Mangansilicat enthält, nach der Behandlung mit Salzsäure sammt der Lösung in eine Platinschale gespült und mit Flusssäure versetzt. Schliesslich wird nach Zugabe einer genügenden Menge Schwefelsäure abgedampft bis zum beginnenden Entweichen derselben. — Bei sehr manganreichen Spiegeleisen, ferner bei Ferromanganen und reichen Manganerzen verdünnt man die Lösung von 1 Grm. Probesubstanz mit Wasser auf 1 Liter, nimmt davon 200 Kubikcentim., versetzt dieselben mit 100 Kubikcentim. concentrirter Salpetersäure und oxydirt auf gleiche Weise mit Wismuthtetraoxyd. — Nach vollendeter Oxydation des Mangans wird die Lösung der Uebermangansäure vom überschüssigen Wismuthhyperoxyd durch ein Asbestfilter getrennt. Um ein rasches Filtriren zu erzielen, gibt man in die Trichteröffnung einen Platinkegel, wie solche bei der Filtrirpumpe von Bunsen angewendet werden und füllt den Trichter bis zur Hälfte mit ausgeglühtem und mit Salpetersäure gewaschenem Asbest. Den Kolben, in welchen man filtrirt, kann man mit einer Filtrirpumpe in Verbindung setzen. Es genügt jedoch auch, durch blosses Aussaugen der Luft mit dem Munde das Filtriren zu beschleunigen. — Das violett gefärbte Filtrat giesst man aus dem Kolben in ein hohes, auf weisses Papier gestelltes Becherglas und titrirt mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Wirkungswerthe bis zum völligen Verschwinden der rothen Farbe. — Zur Herstellung des Wismuthtetraoxydes werden gleiche Theile Wismuthoxyd und chlorsaures Kalium zusammengerieben und erhitzt. Wenn das lebhafte Erglühen der Masse vorüber ist, gibt man 2 Th. Aetznatron zu, so dass das Gemenge zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmilzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaction. Der durch das Wasser wieder lichtbräunlich gewordene Absatz ist eine wasserhaltige Verbindung von Wismuthsäure mit Natron. Wird derselbe mit kalter 5proc. Salpetersäure verrührt, so geht Natron in Lösung, während dunkelrothbraunes Wismuthhyperoxyd-

13*

hydrat sich unter Entwicklung von Sauerstoff zu Boden setzt. Dieses wird anfangs mit schwach angesäuertem, schliesslich mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Bi_2O_3 . Bi_2O_5 . H_2O$. — Zur Wiedergewinnung des Wismuthes sammelt man die wismuthhaltigen Lösungen und stumpft die freie Säure derselben mit Soda ab. Hierdurch fällt aus der noch schwachsauren Lösung basisches Wismuthnitrat, welches geglüht und neuerdings zur Erzeugung von Wismuthhyperoxyd verwendet werden kann.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisen empfiehlt A. Friedmann[1]) die Chloraufschliessung. Fig. 58 zeigt die Anordnung der Glashähne *ghH*, der Dreiwegstücke *cde* und der Waschflaschen *F* und *W*; letztere enthalten Schwefelsäure und sind durch Drehung des oberen Theiles *a* (Fig. 59) völlig absperrbar. Das 15 Millim. weite Verbrennungsrohr *R* wird in einem Verbrennungsofen oder, nach dem Einwickeln in Drahtnetz, durch einen Reihenbrenner erhitzt. Die Rohrenden *F* und *i*

Fig. 58.

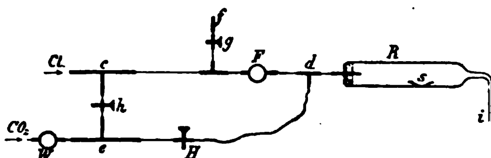
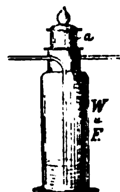


Fig. 59.



münden in Kalkmilch. Das Chlor wird aus Chlorkalkwürfel von Trommsdorff in Erfurt erzeugt. — Ist die Probe in dem Porzellanschiffchen *s* in das Rohr *R* eingesetzt, so öffnet man den Kohlensäureentwickler, ferner *W* und Hahn *hg*, verdrängt die Luft durch Kohlensäure, schliesst *g* und öffnet *F*; ist hier die Luft vollständig verdrängt, so schliesst man *h W*, öffnet *H* und erwärmt das Verbrennungsrohr, bis sicher alle Feuchtigkeit entfernt ist. Während dieser Zeit setzt man den Chlorentwickler in Thätigkeit und lässt das Chlor durch Oeffnen von Hahn *g* in das bei *F* befindliche Kalkmilchgefäss. Ist hier auch die Luft verdrängt und das Verbrennungsrohr trocken, so schliesst man *H W* und den Kohlensäureentwickler, schliesst auch Hahn *g*, dafür öffnet man *F* und lässt das Chlor in das Verbrennungsrohr treten, wobei man vor dem Schiffchen dasselbe erhitzt, aber nicht zu heftig, damit das zurückbleibende Manganchlorür nicht schmelze, sonst hüllt es leicht Eisentheilchen ein. Nach beendeter Verbrennung sperrt man Flasche *F* und den Chlorentwickler ab, öffnet den Kohlensäureapparat, *W* und *H* und verdrängt das Chlor durch Kohlensäure. — Ist das Rohr genügend abgekühlt, so kann man sofort ein zweites einschalten, braucht jetzt nur zu trocknen und Kohlensäure durchzuleiten, und die zweite Verbrennung kann sofort beginnen. Die erste

1) Stahl und Eisen 1888 S. 315.

Aufschliessung dauert ungefähr 2 Stunden, die nächsten sind in je einer Stunde fertig. — Das Schiffchen enthält alles Mangan, Graphit, Kupfer, Kobalt, Nickel, Schlacke. Eisen ist nicht zugegen, sofern die Späne rostfrei sind. Man laugt mit Wasser aus und filtrirt. Im Filtrat ist jetzt alles Mangan und, sofern alle obigen Stoffe vorhanden waren, Kupfer, Kobalt, Nickel und etwas Kalk. Sind diese nicht zugegen oder nur in Spuren, so kann das Mangan mit kohlensaurem Ammon direkt gefällt und als Manganoxyduloxyd gewogen werden; sind jedoch alle diese Stoffe vorhanden, so setzt man Ammon, essigsaures Natron oder Ammon zu, fällt mit Schwefelammon, übersättigt mit Essigsäure und kocht; es scheiden sich aus Kupfer, Kobalt und Nickel; man filtrirt ab und fällt im Filtrat das Mangan mit Ammon und Schwefelammon und wägt es nach Rose als Mangansulfür, in welchem Falle also auch etwa vorhandene Kalkspuren entfernt werden. — Ist die Aufschliessung nicht ganz gelungen, so dass auch Spuren von Eisen da sind, so kann vor der Entfernung des Kupfers, Kobalts, Nickels mit Ammon und essigsaurem Ammon diese Spur Eisen ausgefällt und filtrirt werden, sodann verfährt man wie früher.

Für die Bestimmung des Mangans in siliciumreichen aber manganarmen Roheisensorten ist nach C. Reinhardt[1]) das Chloratverfahren wegen der sich ausscheidenden Kieselsäure nicht zu empfehlen. Am zweckmässigsten verfährt man auf folgende Weise: 3 bis 4 Grm. Bohrspäne übergiesst man im bedeckten 250-Kubikcentim.-Becherglase mit 30 bis 40 Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spec. Gew., setzt etwas Kaliumchlorat zu, lässt erst in der Kälte einige Zeit einwirken und erhitzt dann auf einer Eisenplatte bis zur völligen Lösung, dampft auf 15 bis 20 Kubikcentim. ein, verdünnt mit nochmal soviel kaltem Wasser und filtrirt durch ein Schleicher'sches Filter (12 Centim.) in einen 500-Kubikcentim.-Messkolben ab. Die Filtration geht sehr rasch von statten, ebenso rasch ist das nachfolgende Auswaschen mit heissem Wasser beendigt. — Zum Filtrate fügt man auf 1 Grm. Roheisen 5 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., kocht über dem Drahtnetz einige Zeit bis zur reingelben Färbung, kühlt ab, neutralisirt mit Zinkoxydmilch bis zur Gerinnung des Eisenoxydhydrates, füllt auf, mischt, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und entnimmt 250 Kubikcentim. des Filtrates zur Manganfällung. Durch Kochen der mit Natriumacetat, Bromwasser und Zinkoxyd (etwa 8 mal soviel Zinkoxyd als die vermuthliche Manganmenge in der zu fällenden Lösung beträgt) versetzten Lösung wird die von Manganoxydul freie Mangansuperoxydfällung bewirkt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit einer gemessenen Menge Oxalsäurelösung reducirt und der Ueberschuss der letzteren mit Chamäleon festgestellt. — Zur Erzielung grösserer Genauigkeit ist eine entsprechende Verdünnung der Chamäleon- und Oxalsäurelösung zu empfehlen. Diese verdünnten Lösungen werden indessen zweckmässig

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 108.

nicht vorräthig gehalten, sondern kurz vor dem Gebrauche hergestellt, indem man z. B. 50 Kubikcentim. Normal-Oxalsäure in einem 250-Kubikcentim.-Messkolben mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) auffüllt und 50 Kubikcentim. Normalchamäleon mit Wasser auf 200 Kubikcentim. verdünnt. Wenn 50 Kubikcentim. Normal-Oxalsäure = N Kubikcentim. Normalchamäleon entsprechen, und 1 : n = Verdünnung der Oxalsäurelösung, 1 : m = Verdünnung der Chamäleonlösung bedeutet, so entsprechen 50 Kubikcentim. verdünnter Oxalsäure = m . N : n Kubikcentim. verdünnter Chamäleonlösung, während das Mangantiter der verdünnten Chamäleonlösung = Titer der Normallösung : m beträgt. — Selbstverständlich kann die Beziehung zwischen Oxalsäure und Chamäleon experimentell festgestellt werden durch Titriren 50 Kubikcentim. verdünnter Oxalsäure mit verdünnter Chamäleonlösung. (Vgl. J. 1887. 586.)

Zur Manganbestimmung in Roheisen und Stahl werden nach G. Weissmann[1]) 0,4 Grm. der Bohrspäne mit 30 bis 40 Kubikcentim. einer Lösung, welche aus 10 Th. conc. Salpetersäure, 10 Th. Wasser und 2 Th. conc. Schwefelsäure besteht, versetzt; nach erfolgter Auflösung gibt man unter kräftigem Umschütteln 4 bis 5 Grm. reines Bleihyperoxyd zu, kocht 2 bis 3 Minuten und wiederholt diese Behandlung noch einmal. Nun lässt man absitzen, filtrirt die Uebermangansäure über gut geglühtem Asbest unter Anwendung der Saugpumpe und des Kühlwassers und decantirt den dunklen Rückstand so lange, bis die darüber stehende Flüssigkeit keine Spur einer Rosafärbung mehr zeigt. Die Uebermangansäure wird jetzt mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammon (10 Grm. des reinen Salzes mit etwas verdünnter Schwefelsäure in 1 Liter Wasser) und einer verdünnten Chamäleonlösung (1 Grm. im Liter) entfärbt. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentim. des Doppelsulfats mit dem Mangangehalt eines Kubikcentim. desselben multiplicirt, gibt die Menge des Mangans in der Probe.

Zur Bestimmung des Mangans empfiehlt C. Meineke[2]) die Fällung als grünes Sulfid, indem er der kochenden Lösung einen grossen Ammoniaküberschuss und, ohne das Sieden zu unterbrechen und unbekümmert um einen Niederschlag, Schwefelammonium hinzufügt. Nach geschehener Fällung wurde noch einige Minuten im Sieden erhalten und dann zum Abklären, was nach etwa 5 Minuten geschehen war, bei Seite gestellt. Als jetzt sofort filtrirt wurde, fand sich stets noch eine sehr kleine Menge Mangan im Filtrate. Diese Fehlerquelle ist jedoch nicht grösser als bei der Fällung bei gewöhnlicher Temperatur und Filtration nach langem Abstehen; fand doch Fresenius nach 48stündigem Stehen an einem mässig warmen Orte im vollkommen klaren Filtrate noch 0,0011 Grm. MnO, während die Menge des Hauptniederschlages 0,4100 Grm. MnO entsprach (Z. anal. 1872, S. 422). Sie wird auch nach heisser Fällung des grünen Sulfür nicht gehoben, wenn

1) Chemikerztg. 1888 S. 205.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 3.

man nach der Fällung mehrere Stunden warm stehen lässt. Zur Gewinnung dieser kleinen Manganmengen dürfte demnach kaum ein anderer Weg übrig bleiben als einzudampfen, nach Verjagung des freien Ammoniaks das überschüssige Schwefelammonium durch etwas Salzsäure zu zerstören, vom abgeschiedenen Schwefel zu filtriren und aus der auf ein kleines Volumen reducirten Flüssigkeitsmenge den Manganrest durch einige Tropfen Bromwasser und Ammoniak zu fällen. Behufs Bestimmung von Kalk und Magnesia ist dieser Weg so wie so einzuschlagen. Das heissgefällte grüne Mangansulfür lässt sich aus dem Fällglase leicht abreiben bis auf sehr kleine Reste, welche sich dem Auge kaum noch bemerklich machen. Es ist daher zu empfehlen, das ausgewaschene Glas mit einigen Tropfen Brom-Salzsäure auszuschwenken, mit Ammoniak zu fällen und den minimalen Niederschlag für sich auf einem kleinen Filter zu sammeln. — Das gefällte und getrocknete Mangansulfür bildet auf dem Filter harte Krusten, welche sich schwer einigermaassen vollständig abnehmen lassen; durch starkes Reiben gesellen sich ihm Papierfasern bei; endlich dringt der Niederschlag so in die Poren ein, dass nach dem Trocknen die Aussenseite des Filters in der Regel gebräunt erscheint. Alle diese Umstände veranlassen, dass ein erheblicher Theil des Niederschlages beim Veraschen des Filters in Oxyd übergeführt wird. Fresenius hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass geglühtes Manganoxyduloxyd, auch wenn es mit grossem Ueberschusse an Schwefel gemischt ist, beim Glühen mit Wasserstoff nur unvollständig geschwefelt wird. Es ist Meineke daher stets aufgefallen, dass die obere Tiegelwand, so weit sie mit von der Filterasche berührt war, nach der Wasserstoffglühung braun aussah. — Viel einfacher und auch genauer erscheint es, das Sulfür vollständig durch Glühen bei Luftzutritt in Oxyduloxyd überzuführen und dieses zu wägen. Rose hat das Verfahren bereits empfohlen und gerathen zur Sulfatzersetzung etwas Ammoniumcarbonat im Tiegel abzurauchen. Das ist kaum nöthig, wenn man nur, nachdem anfangs die Oxydation bei mässiger Rothglut und bei schräger Lage des Tiegels bewirkt war, zuletzt helle Rothglut anwendet. Ein Gebläse ist dazu nicht erforderlich; es gibt eine ganze Anzahl von Brennern, wie die von Müncke, Maste (Iserlohner Brenner mit 3fachem Luftzuge), Stöckmann u. A., welche genügend erhitzen. Die Vorsicht erfordert es natürlich, dass man sich von der Constanz des Gewichtes überzeugt. Die Glühdauer wird auch bei grossen Niederschlagsmengen bei gut eingeleiteter Oxydation 30 Minuten kaum übersteigen.

Zur Bestimmung des Mangans löst F. Julian[1]) 1 Grm. Stahl in 15 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dampft auf 5 Kubikcentim. ein, fügt 20 Kubikcentim. concentrirte Säure hinzu und fällt in Siedehitze mit Kaliumchlorat bei Vermeidung eines zu beträchtlichen Ueberschusses davon. Er fügt jetzt allmählich 5 Kubikcentim.

---

1) Transact. of the Amer. Inst. of Min. Engin. Febr. 1888; Rev. univers. des mines 1888 S. 301.

concentrirte Salpetersäure, etwa 60 Kubikcentim. heisses Wasser und 10 Kubikcentim. Oxalsäurelösung hinzu, rührt um, bis die Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen hat, und titrirt den Ueberschuss an Oxalsäure mit Permanganat bei ungefähr 70°. Als Lösungen verwendet man: Ammoniumoxalat mit 15 Grm. im Liter und Permanganatlösung mit 1,6 Grm. im Liter, zu deren Titerbestimmung man 10 Kubikcentim. Oxalatlösung nimmt, 50 Kubikcentim. heisses Wasser hinzufügt und dann die salpetersaure Lösung von 1 Grm. Stahl, dessen Mangangehalt man durch Fällung mit Kaliumchlorat und Filtriren auf Asbest bestimmt hat.

H. C. Babbit[1]) löst 5 Grm. Eisen in 50 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und gibt 1 bis 2 Grm. Mennige und ein gleiches Volum Wasser zu, worauf er einige Minuten kocht. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit neuen Mengen heisser verdünnter Salpetersäure (20 bis 25proc.) gekocht, so lange als die abgegossene Flüssigkeit noch von gebildetem übermangansauren Salz roth aussieht. Die vereinigten Flüssigkeiten werden durch Asbest filtrirt und das übermangansaure Salz wie gewöhnlich bestimmt.

Bei der Bestimmung des Mangans in Eisen muss nach A. Ghilain[2]) die Lösung das Mangan als Oxydul und das Eisen als Oxyd enthalten und frei von organischen Stoffen sein. Letztere erscheinen oft in Erzen, die deshalb zuvor zu rösten sind. Das beste Lösungsmittel für Erze ist concentrirte, allmählich auf 100° erwärmte Chlorwasserstoffsäure. Nach der Lösung setzt man Salpetersäure hinzu, um das Eisen zu oxydiren, auch, weil das auf dem Sandbade eingetrocknete Eisenoxychlorür zum Zerlegen neigt. Nach dem Wiederauflösen würde die Flüssigkeit Eisenchlorür enthalten, welches als Manganoxydul bestimmt würde. Aber Stabeisen, Stahl, Roh- und Spiegeleisen werden mit 1,20 dichter Salpetersäure gelöst, und nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde setzt man zur Vollendung der Lösung einige Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure hinzu. Die Lösung dieser Produkte in Salpetersäure ist um so leichter, je manganreicher sie sind. So werden Ferromangane von Salpetersäure allein aufgelöst. Spiegeleisen und Ferromangan mit viel Carbüren erhalten nach dem ersten Verdampfen einen Zusatz von rauchender Salpetersäure und werden wieder zur Trockne eingedampft. Das Gefäss mit dem trocknen Rückstande wird im Sandbad nach und nach auf 300 bis 350° erhitzt, um die Ulminsäure zu zerstören, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf den gebundenen Kohlenstoff entstand. Beim Wiederauflösen von Stahl, Schmiede- und Roheisen mit Salzsäure ist ein kleiner Zusatz von Kaliumchlorat erforderlich, um die höhere Oxydation des Eisens zu sichern; dann kocht man bis zum Aufhören der Chlordämpfe. — Bei Manganbestimmung mit kohlensaurem und bernsteinsaurem Ammoniak muss die Flüssigkeit um so

1) Amer. Chem. Journ. 9 S. 58.
2) Rev. univers. 1888 S. 270; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 455.

mehr Salzsäure oder Chlorammonium enthalten, je weniger Mangan vorhanden ist; andernfalls würde dieses ganz oder theilweise in das Eisensalz gelangen. Neutralisirt durch das Ammoniakcarbonat und gefällt durch bernsteinsaures Ammoniak, wird die Lösung schwach gekocht, um den Absatz von bernsteinsaurem Eisenoxyd zu erleichtern. Abgekühlt, erhöht man das Volum durch kaltes Wasser auf 300 Kubikcentim. Von der filtrirten Lösung nimmt man 200 Kubikcentim., deren Mangan man fällt, indem man mit Bromwasser übersättigt und mit Ammoniak neutralisirt. Hat sich nach fortgesetztem Kochen das Manganoxyd in der hellen und farblosen Flüssigkeit angesammelt, so lässt man es sich absetzen und decantirt auf ein Filter. Durch erneuten Bromwasser- und Ammoniakzusatz vergewissert man sich, ob noch Mangan vorhanden ist. In diesem Falle bringt man die Fällung zum ersten Niederschlag. Man wäscht das Manganoxyd mit kochendem Wasser durch Decantiren aus, um die Ammoniaksalze zu entfernen. Das letzte Waschwasser darf durch Silbernitrat nichts mehr fällen. Das auf dem Filter erhaltene Oxyd wird getrocknet und geglüht, wobei man die Hitze allmählich auf Weissglut steigert. Man hört damit erst auf, wenn zwei aufeinander folgende Wägungen das gleiche Gewicht liefern. Bei Behandlung reicher Produkte, wie des Ferromangans, von denen man nur 0,25 Grm. nimmt, ist es leichter, das Waschen auszuführen und das Mangan aus der ganzen Lösung zu fällen, anstatt letztere wie oben zu theilen und das Waschen des Eisenoxydes zu vermeiden. — Bei Manganbestimmung mit kohlensaurem und essigsaurem Natron sind Salzsäure oder Chlorammonium im Ueberschuss nicht nöthig, da das Eisensalz bei Anwesenheit der Natronsalze weniger geneigt ist, das Mangan auszuscheiden. Man neutralisirt mit Natriumcarbonat und fällt das Eisenoxyd als essigsaures Oxyd. Auch hier nimmt man 200 Kubikcentim. zur Probe, setzt kaltes Bromwasser zu und erwärmt langsam auf 100°, um die Bildung von Natronpermanganat zu vermeiden. Mangan oxydirt und scheidet sich vollständig aus, vorausgesetzt, dass das Gewicht des Natronacetates demjenigen der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Säure proportional gewesen. Durch dem Filtrate zugesetztes Acetat und Bromwasser überzeugt man sich von der Abwesenheit des Mangans. Das Oxyd enthält noch nach dem Waschen Alkalien und muss wieder gelöst, durch Brom und Ammoniak gefällt und wie oben gewaschen werden. Nur kleine Manganmengen von 0,1 bis 1,0 Proc. können ohne Wiederauflösen nach achtsamen Waschungen in kochendem Wasser durch Decantiren und auf dem Filter gewogen werden. — Von diesen beiden Methoden ist die erstere leichter ausführbar und allgemeiner; die zweite ist nur bei der Bestimmung kleiner Gehalte vorzuziehen. — Maassanalytische Manganbestimmung. Die chlorwasserstoffsaure Lösung, welche das Mangan als Oxydul enthält, wird mit kochendem Wasser verdünnt und in einem Erlenmayer'schen Kolben von 900 bis 1000 Kubikcentim. Inhalt geschüttet, worin sie einen Zusatz von in Wasser vertheiltem Zinkoxyd im Ueberschuss erhält. Mit kochendem Wasser bringt

man dann das Volum auf 5 bis 600 Kubikcentim. Dann giesst man aus einer Mohr'schen Bürette die titrirte Permanganatlösung in kleinen Mengen zu, indem man nach jedem Zusatz umschüttelt und die Eisen- und Manganoxyde sich absetzen lässt, wobei man den Kolben neigt. Der Oxydabsatz erfolgt rasch und lässt aus der oberen klaren Flüssigkeit augenblicklich erkennen, wenn sie durch überschüssiges Permanganat gefärbt wird. Aus dem Volum des verbrauchten Permanganates leitet man dann den Mangangehalt der untersuchten Substanz ab. Dies ist der Process im Allgemeinen. — Bei der Untersuchung von Eisen, Stahl, Bessemermetall und Erzen, deren Mangangehalt 3 bis 4 Proc. nicht übersteigt, benutzt man eine Lösung mit 4 Grm. Permanganat im Liter, deren Titer 0,000213 für 0,1 Kubikcentim. oder für einen Bürettetheil ist. Die Lösung mit 8 Grm. Permanganat, deren Titer bekanntlich 0,000426 ist, benutzt man für Spiegeleisen, Ferromangan und Erze mit hohen Gehalten. — Die Stahl- und Bessemermetallprobe erfolgt sehr rasch; mit zwei Büretten kann eine Person leicht 4 Proben zu gleicher Zeit machen. Da der Gehalt selten unter 0,30 Proc. ist, so setzt man zu jeder Probe 1,5 Kubikcentim. der Permanganatlösung und lässt nach Umschütteln die Lösungen abklären. Ist eine Lösung rosa gefärbt, so notirt man die verbrauchte Theilezahl, dann setzt man den anderen Proben $^1/_2$-Kubikcentimeterweise zu, bis man die verlangte Farbe erhält. Mit einiger Uebung kann man in 30 Minuten 25 Proben machen und diese mit einer Annäherung von 0,05 Proc. des wirklichen Gehaltes. Der Zusatz von 0,5 Kubikcentim. entspricht 0,10 Proc. Mangan und die Stärke der erlangten Färbung lässt beurtheilen, ob ein Ueberschuss von 1,2 oder 3 Theilstrichen vorkam. Untersucht man Erze oder Hüttenprodukte mit hohen Gehalten, so macht man einen Vorversuch mit 0,1 bis 0,2 Grm., je nach dem vermutheten Gehalt, und lernt so annähernd das Volum des erforderlichen Kalisalzes kennen. Das benutzte Zinkoxyd muss aus gefälltem Material bestehen, weil gewöhnliches Oxyd oder Zinkweiss stets Zink oder Suboxyd enthält; dasselbe würde, das Eisenoxyd reducirend, das Permanganat zerlegen und die Resultate fälschen. Bei reichen Proben hat man Zinkoxyd im Ueberschuss hinzuzusetzen, weil die freiwerdende grosse Menge Salzsäure das Ende des Processes schwer beobachten lässt. — Die Temperatur der Probeflüssigkeiten muss möglichst auf ungefähr 80° erhalten bleiben, besonders bei der Analyse reicher Produkte, weil sich dabei eine gewisse Menge Mangansuperoxyd bildet. Der Zusatz des Permanganates erfolgt in Gegenwart von Eisenoxyd und man könnte meinen, der Endpunkt liesse sich leichter bestimmen, wenn man dieses Oxyd zuvor abfiltrirte. Das wäre aber falsch; denn nach der Formel reagiren 2 At. Permanganat auf 3 At. Manganoxydul und erzeugen 5 At. unlösliches Mangansuperoxyd. Dieses bildet einen feinkörnigen Niederschlag, welcher, wäre er allein, sich schwer ansammeln würde; die flockige Beschaffenheit des Eisenoxydes aber nimmt Manganoxyd auf und begünstigt die der Flüssigkeit. Dasselbe ist also zum Gelingen der Probe nothwendig, und man muss sogar eine manganfreie

Eisenoxydlösung bereit halten, um solche oxydarmen Substanzen zuzusetzen, z. B. Ferromanganen und manganreichen Erzen. — Die Permanganatlösungen können kleine Abänderungen erleiden und müssen auch titrirt werden. Hierzu bedient man sich einer Probe, deren Mangangewicht sorgsam bestimmt wurde. Zu diesem Zweck kann man sich auch einer reinen krystallisirten oxalsauren Lösung bedienen; 1 Grm. dieses Körpers zerlegt 63,6 Kubikcentim. Kalisalzlösung mit 8 Grm. im Liter, deren Titer 0,000426 ist. Er entspricht also 636 $\times$ 0,000426 = 0,270936 Mangan oder einfacher 0,271 Grm. Mangan.

Zur Bestimmung des Siliciums in Eisen und Stahl löst J. Morgan[1]) 4 Grm. Eisen in Königswasser und verdampft bis zur Syrupsdicke. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet derselbe die Kieselsäure aus, wäscht sie zunächst drei- bis viermal mit verdünnter Salzsäure und dann zwölfmal mit heissem Wasser. Die Kieselsäure ist, entgegen den Angaben Turner's (J. 1887. 267), weiss und frei von Phosphorsäure und Eisen. (Vgl. J. 1887. 270.)

Zur Bestimmung von Titan im Eisen versetzt A. Classen[2]) die salzsaure Auflösung mit etwa 50 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd und 25 Kubikcentim. Kalilauge von 1,3 spec. Gew., verdünnt auf 500 bis 1000 Kubikcentim. und lässt das Eisenhydrat absetzen. Da letzteres die Poren des Filters verstopft und die Filtration sehr unangenehm verzögert, so empfiehlt sich Verdünnung zu einem bestimmten Volumen, Ueberführung der Flüssigkeit in ein Becherglas und Filtration eines gemessenen Theils der abgeklärten und abgeheberten Lösung. Bei geringen, leicht filtrirbaren Eisenmengen benutzt man als Waschflüssigkeit eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd mit Kalilauge, von welcher man etwa 50 Kubikcentim. zu 0,5 Liter Wasser hinzufügt und setzt das Auswaschen des Niederschlages so lange fort, bis einige Kubikcentim. des Filtrats nach dem Uebersättigen mit Salzsäure nicht mehr gelblich gefärbt erscheinen. Zur Bestimmung des Eisens in dem Niederschlage ist es am zweckmässigsten, denselben in der geringsten Menge verdünnter Schwefelsäure zu lösen und das Eisen in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz überzuführen. Durch Elektrolyse desselben erhält man reines, metallisches Eisen und, falls das Eisenhydrat nicht völlig frei von Titan war oder Thonerde enthielt, letztere in Form von Titansäure bez. Aluminiumhydroxyd in der Flüssigkeit suspendirt. — Die alkalische, Titantrioxyd und Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Lösung erhitzt man, zur Zersetzung des letzteren, im bedeckten Glase im Wasserbade, wobei ein Theil des Trioxyds, mit Titansäure gemengt, als gelblicher Niederschlag ausgeschieden wird. Ist die Gasentwickelung vorüber, so säuert man mit Salzsäure oder Salpetersäure an, erhitzt, bis die gelbroth gefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, und versetzt mit Ammoniak in höchst ge-

1) Chemic. News 56 S. 221.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 370.

ringem Ueberschuss. Der Titansäureniederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Enthält die Eisenlösung oder auch das Wasserstoffsuperoxyd Kieselsäure, so geht mehr oder weniger in den Titanniederschlag über. Zur Entfernung derselben befeuchtet man den geglühten Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und setzt den Tiegelinhalt in einem Bleitopf der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure aus. Der Rückstand wird wiederholt geglüht und gewogen.

Chrombestimmung. J. O. Arnold und H. J. Hardy[1]) haben das von denselben 1880 angegebene Verfahren zum Bestimmen von Chrom in Eisen oder Stahl abgeändert, indem das Chromoxyd, welches gewogen werden soll, durch mitgefällte Phosphate verunreinigt ist. Arnold und Hardy stellten fest, dass Chromoxyd bei Gegenwart der entsprechenden Menge Phosphorsäure, auch wenn diese im geringen Ueberschuss vorhanden ist, durch Ammoniak stets als basisch phosphorsaures Salz, $3Cr_2O_3 . 2P_2O_5$, gefällt wird, während die Niederschläge bei grossem Phosphorsäureüberschuss bald aus neutralen und bald aus neutralen und sauren Chromphosphaten bestehen. — Man verfährt zur Bestimmung des Chroms in folgender Weise: Die Probe — bei Stahl 2 Grm., bei Chromroheisen und andern chromreichen Legirungen 0,5 Grm. im feingepulverten Zustande — wird in einem Becherglase durch 20 Kubikcentim. conc. Salzsäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft. Man bringt den Salzrückstand in einen Porzellanmörser und spült dem Glase noch anhaftende Theilchen mit 2 bis 3 Kubikcentim. heisser Salzsäure in einen passenden Platintiegel, verdampft die Lösung, zerkleinert den Kuchen in dem Mörser und bringt das Pulver ebenfalls in den Tiegel. Dort mischt man dasselbe mit der 5fachen Menge eines geschmolzenen und zerkleinerten Gemisches von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, schliesst den Tiegel und erhitzt den Inhalt, zunächst schwach, dann 15 Minuten stark. Die Schmelze wird mit 100 Kubikcentim. heissem Wasser übergossen und nach dem Zergehen $^1/_2$ Stunde lang gekocht, filtrirt und gewaschen. Man kann das Auswaschen vermeiden, wenn man z. B. 2,4 Grm. löst, die Lösung der Schmelze mit dem Eisenoxyd zu 301 Kubikcentim. verdünnt und 250 Kubikcentim. = 2 Grm. abfiltrirt. Die gelbe Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 20 Kubikcentim. Salzsäure gekocht. Die sich entwickelnde Salpetrigsäure reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd, so dass es nicht nothwendig ist, Alkohol hinzuzufügen. Man setzt nun etwa 10 Kubikcentim. 10proc. Natriumphosphatlösung hinzu, dann Ammoniak im geringen Ueberschuss, erwärmt bis nahe zum Siedepunkt und filtrirt die Phosphate ab. Dieselben werden ohne weiteres Auswaschen auf dem Filter durch Salzsäure gelöst und dieses mit kaltem Wasser nachgewaschen. Die grüne Lösung wird eingekocht und schliesslich zur Trockne verdampft, der Rückstand dann mit etwas

1) Chemic. News 57 S. 153.

Salzsäure ausgekocht, die Lösung filtrirt und bis zu 200 Kubikcentim. mit Wasser verdünnt. Erhitzt man die Lösung bis nahe zum Siedepunkt und versetzt mit Ammoniak im geringen Ueberschuss, so fällt das basisch phosphorsaure Chromoxyd nieder, welches nach dem Filtriren, Auswaschen und Glühen gewogen wird. $Cr_6P_4O_{19}$ enthält 42,48 Proc. Chrom.

Um Nickel von Eisen zu trennen, versetzt Th. Moore[1]) die schwach saure Lösung mit so viel krystallisirter Soda, dass nach dem Schütteln eine kleine Menge des Salzes ungelöst bleibt und sowohl Eisen wie Nickel ausgefällt sind. Man fügt nun Cyankalium hinzu, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat und erhitzt vorsichtig, bis die Lösung schwach gelb und vollkommen klar wird. Nach dem Erkalten bringt man eine beträchtliche Menge einer starken Kaliumhydratlösung zu der Flüssigkeit und leitet so lange Chlor ein, bis die grüne Farbe des Nickeloxydulhydrats durch Oxydation vollkommen schwarz geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag ab und bestimmt das Nickel z. B. elektrolytisch. — Soll Thonerde von Eisen, Nickel oder Kobalt getrennt werden, so verfährt man in der beschriebenen Weise, fügt jedoch zu der trüben gelben Flüssigkeit einige Tropfen Kaliumhydrat, bis sie vollkommen klar geworden ist, setzt Chlorammonium hinzu und kocht; die Thonerde wird rein und vollständig niedergeschlagen. Zur Trennung des Mangans von Eisen, Nickel oder Kobalt erhitzt man ebenfalls die mit Soda, dann mit Cyankalium versetzte Lösung, welche bei Anwesenheit von Mangan eine schmutzig blaugrüne Farbe hat, bis sie schwach gelb und klar geworden ist. Nach dem Erkalten fügt man ein wenig Kaliumhydrat hinzu und fällt das Mangan durch Wasserstoffsuperoxyd aus. Das Mangansuperoxyd enthält stets etwas Alkali, von dem dasselbe nur durch Lösen in Salzsäure und Wiederfällen z. B. durch Ammoniumcarbonat vollständig befreit werden kann. Man vermeidet diese Umständlichkeit, indem man die klare gelbe Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Mangan wird leicht und vollständig als Schwefelverbindung ausgefällt, welche schnell durch Auswaschen gereinigt wird. — Um Eisen von Zink zu trennen, versetzt Moore die klare gelbe Lösung der Cyanide mit einem Ueberschuss von farblosem Schwefelammonium und kocht so lange, bis die Dämpfe neutral reagiren. Das Zink wird quantitativ als Sulfid niedergeschlagen, vollkommen frei von Eisen oder Nickel und Kobalt. Bei den angegebenen Verfahren soll die Anwesenheit von Cyanaten und Carbonaten im Cyankalium keinen Einfluss auf die Resultate ausüben.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens in Eisenerzen löst H. Bya[2]) 1 bis 2 Grm. des feingepulverten Erzes in Salzsäure, verdünnt auf 250 Kubikcentim., bringt 50 Kubikcentim. der Lösung in eine Porzellanschale, erwärmt auf 60 bis 70°, setzt Zinnchlorürlösung bis zur völligen Reduction des Eisenchlorids hinzu und

1) Chemic. News 57 S. 125.
2) Rev. univer. 1887 S. 611.

beseitigt den Ueberschuss von Zinnchlorür durch Zusatz von überschüssiger Quecksilberchloridlösung. Nun wird mit Kaliumbichromat (5 Grm. im Liter; 1 Kubikcentim. = 5,7 Milligrm. Eisen) versetzt, bis Kaliumeisencyanid bei der Tüpfelprobe keine Blaufärbung mehr gibt. (Vgl. J. 1885. 19.)

Eisenbestimmung. C. Campbell[1]) versuchte die von P. Venable (J. 1887. 546) angegebene Reaction bei der Titration von Eisenoxyd durch Zinnchlorürlösung zu verwenden, indem er Kobaltnitrat als Indicator anwandte. Er erhielt keine brauchbaren Resultate; wohl aber bei der Verwendung von Kobaltchlorürlösung, welche mit conc. Salzsäure vermischt war. Die zu titrirende Eisenchloridlösung wird fast bis zur Trockne eingedampft, mit einigen Tropfen der Kobaltchlorürlösung versetzt, und unter fortwährendem Kochen so lange mit Zinnchlorürlösung vermischt, bis die Flüssigkeit eine bleibende blaue Farbe erhält.

Um bei Eisenoxydtitrationen mit Zinnchlorürlösung die häufige Gehaltsprüfung der letzteren zu vermeiden, stellt A. C. Campbell[2]) dieselbe bei dem Gebrauch frisch her, indem er von met. Zinn ausgeht, dessen Verhältniss gegen reines Eisen bekannt ist. Ein grösserer Posten reiner glänzender Zinnfolie wird in Stücke geschnitten, welche von 0,1 bis 0,5 Grm. wiegen. Das Gewicht ist auf jedem Stücke vermerkt. Nach der Gleichung $SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2FeCl_2$ entsprechen 118 Th. Zinn 112 Th. Eisen oder 1 Zinn = 0,95 Eisen. Man löst nun ein Zinnstück, ferner eine diesem Verhältniss nicht ganz entsprechende Menge von reinem Eisendraht, oxydirt letztere Lösung mit Kaliumchlorat und vermindert das Volumen der Flüssigkeit. Man löst nun das Zinnstückchen, fügt der Lösung einige Tropfen Kobaltchlorür hinzu und dann allmählich die kochende Eisenchloridlösung, indem man mit kleinen Wassermengen nachwäscht. In beiden Fällen dienen zum Lösen 50-Kubikcentim.-Kolben. Aus einer Bürette wird der Mischung noch so viel titrirte Eisenchloridlösung hinzugesetzt, bis die Farbenveränderung erfolgt. Campbell fand, dass 1 Th. Zinn 0,924 Th. Eisen entsprechen. — Vor Ausführung des Verfahrens ist es wichtig, annähernd den Eisengehalt der zu untersuchenden Proben zu wissen. Man bestimmt denselben colorimetrisch durch Vergleichen der salzsauren oxydirten Lösung mit sauren Eisenchloridflüssigkeiten, deren Gehalt bekannt ist. — Es wurden z. B. 2 Grm. Eisenerz gelöst, die Lösung oxydirt. Anderseits 0,460 Grm. Zinn. Man setzte einige Tropfen Kobaltchlorür hinzu und vermischte die kochenden Flüssigkeiten. Bis zur Farbenveränderung waren noch 7,2 Kubikcentim. Eisenchloridlösung erforderlich, welche in 1 Kubikcentim. 0,01 Grm. Eisen enthielt.

$$0,46 . 0,924 = 0,425 - 0,072 = 0,353 \text{ Grm. Fe} = 17,65 \text{ Proc.}$$

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 5.
2) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 287 u. 289.

Als weitere Verbesserung bei Eisenoxydtitrationen schlägt Campbell die Verwendung von borsaurem Zinnoxydul als reducirenden Stoff vor und empfiehlt, dasselbe in fester Form anzuwenden. Zinnchlorürkrystalle werden in einem Kolben mit etwas Salzsäure und einigen Stückchen metallischen Zinns gekocht. Zu der Lösung setzt man Natriumcarbonat, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht und dann so viel entwässerten Borax, dass alles Zinnoxydul als borsaures Salz ausfällt. Man sammelt den Niederschlag und trocknet ihn bei mässiger Wärme. — Die eisenhaltige Probe wird in einer 50-Kubikcentim.-Flasche gelöst, der Lösung einige Tropfen Kobaltchlorür und dann das Zinnsalz in folgender Weise zugesetzt: von einem Uhrglase, welches mit einer grösseren Menge des Salzes gewogen ist, nimmt man etwas mit einem ausgeplatteten und hakenförmig gebogenen Glasstabe, hält diesen über den Flaschenhals und lässt die Salztheilchen mit Hülfe eines zweiten ausgebogenen Glasstabes in die Flasche hineinfallen, bis die blaue Farbe entsteht. Ist ein Ueberschuss des Salzes zugefügt, so hilft man diesem Uebelstande durch titrirte Eisenchloridlösung ab. Durch Zurückwiegen des Uhrglases bestimmt man die verbrauchte Salzmenge und berechnet den Eisengehalt der Probe in einfacher Weise, da das Verhältniss des borsauren Zinnoxyduls zu reiner Eisenchloridlösung festgestellt sein muss. — Das Verfahren soll sehr genaue Resultate liefern. Da die Eisenchloridlösung nur ein geringes Volumen, 5 bis 10 Kubikcentim., zu haben braucht, so tritt die Farbenveränderung des Kobaltsalzes schnell und sicher zu Tage. Die Reduction geht in kalter wie in heisser Lösung gleich gut und vollständig vor sich. Das borsaure Zinnoxydul soll sein Gewicht selbst nach 12stündigem Liegen an der Luft durchaus nicht verändern.

H. Morgan[1]) erhielt ebenfalls mit dem von C. Campbell vorgeschlagenen Indicator gute Resultate. Er löste 5 Grm. kohlensaures Kobaltoxydul in 100 Kubikcentim. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. Kobaltchlorür hat der Flammenreaction gegenüber den Vorzug, dass es etwas empfindlicher ist und bei Tageslicht angewendet werden kann; bekommt die Lösung beim Titriren für sich einen grünen Stich, so wird allerdings das Erkennen des Endpunktes ungewiss.

H. Morgan bedeckte ferner Zinnchlorürlösungen mit Schichten von Erdöl und bestimmte von Zeit zu Zeit den Titre der Lösungen. Er fand, entgegen den Angaben von Mohr und Sutton, dass trotz der Kohlenwasserstoffschichten eine schnelle und fortschreitende Oxydation des Chlorürs vor sich ging. Eine bedeutend bessere Wirkung hat Leuchtgas. Zinnchlorürlösungen, welche durch Leuchtgas abgeschlossen sind, verändern ihren Titre nur sehr wenig. Eine Lösung verlor 0,53 Proc., nachdem sie 56 Tage unter Leuchtgas gestanden hatte. Dieselbe Lösung nahm jedoch 16,65 Proc. ab, nachdem sie 60 weitere Tage nur mit einer Keroseneschicht bedeckt gewesen

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 164; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 393.

war. Nun wurde wieder Leuchtgas zugeleitet und die Abnahme betrug nach weiteren 67 Tagen, währenddem die Lösung also durch Kerosene und Leuchtgas abgeschlossen war, 2,62 Proc., nach weiteren 100 Tagen nur 0,22 Proc.

Die Fällung der Eisenoxydgruppe durch Ammoniak wird man nach C. Meineke[1]) wohl kaum zu anderen Trennungen als zu der von Kalk und Magnesia benutzen. Sie wird also vorzugsweise bei der Analyse von Schlacken und kalkigen Eisenerzen in Verwendung kommen. Für letztere ist die Minette in Rücksicht auf ihr ausgedehntes und mächtiges Vorkommen im Gebiete der oberen Mosel und auf ihre von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung für die Westdeutsche Eisenindustrie, ein typischer Vertreter. Sie ist auch der Gegenstand einer kürzlich von L. Blum veröffentlichen Abhandlung geworden, welche wohl geeignet ist, eine recht grosse Verwirrung herbeizuführen und in Folge dessen einer Richtigstellung bedarf. — Das am meisten übliche Verfahren der Analyse dieser und ähnlicher Erze ist, dass durch Ammoniak Eisenoxyd + Phosphorsäure + Thonerde gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen und, nachdem die beiden ersteren anderweitig ermittelt sind, die Thonerde aus der Differenz bestimmt wird; dass ferner im Filtrate von der Eisenoxydgruppe Kalk und Magnesia in bekannter Weise als Oxalat und Phosphat gefällt werden. Blum begeht in seiner ganzen Auseinandersetzung den Fehler, nicht durch genaue Versuche, sondern durch Spekulation für seine Ansicht überzeugen zu wollen; und dieser Fehler ist um so auffälliger, als bereits seit vielen Jahrzehnten unsere hervorragendsten Analytiker erkannt und in ihren Lehrbüchern ausgesprochen haben, dass Eisenoxyd und Thonerde von Kalk und Magnesia durch Ammoniak nur bei anhaltendem Kochen quantitativ getrennt werden können, sei es, dass die beiden letzteren Basen durch direkte Umsetzung mit Salmiak, oder dass sie durch die in Folge der Salmiakzersetzung frei werdende Salzsäure aus ihren nur lockeren Verbindungen mit den beiden Sesquioxyden losgelöst werden. — Wenn Blum als thatsächlichen Beleg für die Richtigkeit seines Verfahrens anführt, dass die Analysen der Schlacken, welche die ganze in der Beschickung vorhandene Thonerde enthalten müssen, für die Richtigkeit der nach seiner Fällungsart erhaltenen Resultate sprechen, so ist damit so gut wie nichts gesagt; denn auch angenommen, dass in den aufgegichteten Koks die Thonerdegehalte einer ständigen analytischen Controle unterworfen sind und dass die in Salzsäure unlöslichen Rückstände, welche in Minette sehr reich an Thonerde zu sein pflegen, zur Bestimmung dieser und der Kieselsäure aufgeschlossen werden, so wird Blum bei der Bestimmung der Thonerde in den Schlacken nicht anders verfahren haben, als bei derjenigen in den Erzen und Koks: er wird also bei allen Analysen den gleichen Fehler gemacht haben. — Versuche von Meineke zeigen, dass ein Ammoniak-Ueberschuss die Thonerde höher, Kalk und

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 152.

Magnesia (letzterer nur bei dem geringen Gehalte der Minette V eine Ausnahme machend) niedriger finden lässt, und zwar in so höherem Grade, je grösser der Ammoniak-Ueberschuss, als wenn letztere durch Kochen entfernt war. Dass aber die Resultate, welche durch Wegkochen des Ammoniaks erhalten werden, die richtigen sind, zeigen die Analysen von Lösungen bekannter Gehalte und die im Allgemeinen festgestellten Uebereinstimmungen mit den Befunden nach der Carbonat- und Acetat-Methode. In einzelnen Fällen allerdings liess diese Uebereinstimmung bezüglich der Bestimmung der Magnesia zu wünschen übrig: selbst bei andauerndem Kochen wurde die angewandte Menge bei Gegenwart von Thonerde in einem Falle nicht wiedergefunden.

Bloxam (J. 1885. 18) empfiehlt zur Trennung des Mangans von Eisenoxyd und Thonerde letztere als Phosphate aus essigsaurer Lösung abzuscheiden und nach sogen. partieller Filtration das erstere als Ammonium-Mangan-Phosphat durch Ammoniak zu fällen. Die auf Grund kurzer Notiz an angegebener Stelle vorgenommenen Versuche ergaben so ungünstige Resultate, dass Meineke von einer Fortführung der Versuche absah, und das um so mehr, als die Gegenwart der Phosphorsäure die Untersuchung des auch in diesem Falle mit Sicherheit als nicht genügend rein anzusehenden Manganniederschlages erschwert, das Verfahren also bei den Analysen weder von Erzen noch von Eisensorten irgend welche Vorzüge vor bereits besprochenen nicht besitzt.

Durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt findet eine vollständige Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde statt, jedoch nicht ohne theilweises Ausfällen von Manganoxydul, selbst wenn reichliche Salmiakmengen vorhanden sind. Das Verfahren ist durchaus mangelhaft.

Aus einer Lösung von Eisenchlorid fällt Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur Eisenoxyd sofort vollständig; dagegen entsteht in einer Manganchlorürlösung durch dasselbe Fällungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerem Stehen, beim Erwärmen jedoch sofort ein Niederschlag. Dieses Verhalten lässt sich nach Volhardt (Lieb. Ann. 198 S. 332) zu einer Trennung der beiden Metalle verwenden, aber, wie Volhardt selbst sagt, nur bei schnellster Filtration des gefällten Eisenoxydes und nochmaligem Lösen desselben. — Mehr Beachtung verdient das Quecksilberoxyd zur Bestimmung der Alkalien in Silicaten, welche durch Salzsäure zersetzbar sind. Meineke zersetzte z. B. eine Hochofenschlacke in einer Platinschale mit Salzsäure, schied die Kieselsäure durch Eindampfen ab, nahm in Salzsäure auf, spülte die Wände der Schalen ab und dampfte auf ein geringes Volumen, etwa 5 Kubikcentim. ab, durch vorsichtigen Wasserzusatz stets dafür Sorge tragend, dass an den Schalenwänden keine löslichen Salze eingetrocknet vorhanden waren. Nunmehr rührte er eine reichliche Menge chemisch reinen Quecksilberoxydes bis zur Bildung eines dünnen Breies ein, dampfte auf dem Dampfbade vollkommen trocken und glühte möglichst gelinde zum Verjagen der Quecksilberverbindungen. Der Rückstand wurde mit

Wasser aufgenommen: die abgeklärte Lösung war, wie zu erwarten war, vollkommen frei von Thonerde, Eisen, Mangan und Magnesiasalzen; durch oxalsaures Ammoniak und einige Tropfen Ammoniak wurde sie aber gefällt. Die Fällung des Filtrates konnte in der mässig verdünnten Flüssigkeit so genau beobachtet werden, dass nur wenige Tropfen oxalsauren Ammoniaks im Ueberschusse hinzugefügt zu werden brauchten. Nach mehrstündigem Stehen wurde filtrirt und ausgewaschen, was leicht und in kürzester Zeit von Statten ging. Ebenso machte das folgende Eindampfen der Lösung und Wegglühen der Ammoniumsalze, deren Menge eine ausserordentlich geringe war, nicht die geringsten Schwierigkeiten. Der Glührückstand löste sich vollkommen klar in Wasser, enthielt keine Spur Magnesia und konnte direkt zur Trennung der Alkalien benutzt werden. — Der Vorzug dieser Methode besteht darin, dass man keine voluminösen Niederschläge auszuwaschen hat, dass nur geringe Mengen Flüssigkeit zu verdampfen sind und dass in Folge der Abwesenheit von grossen Mengen von Ammoniaksalzen das Eintrocknen und Wegglühen desselben ohne Gefahr eines Verspritzens und schnell zu bewerkstelligen ist. Ein starkes Glühen der mit Quecksilberoxyd trocken gedampften Masse ist nicht erforderlich, da ein Rückhalt von Quecksilberoxyd ohne Nachtheil ist. — Die Zusammensetzung der Schlacke war folgende:

	40,28	SiO_2
	10,18	Al_2O_3
	1,01	FeO
	0,41	MnO
	42,53	CaO
	2,74	MgO
	0,45	K_2O
	0,40	Na_2O
	0,20	P_2O_5
	1,05	S
	100,05	
für 1,05 Proc. S	0,52	
	99,53	

Für die Untersuchung von Thon ist dieses Verfahren nicht zu empfehlen.

Die Trennung von Eisen und Mangan durch Nitroso-β-Naphtol nach v. Knorre (J. 1887. 584) hat den Vorzug, dass man bei ihrer Anwendung nicht ängstlich auf vollständige Oxydation des Eisens zu Oxyd zu achten braucht. Anderntheils hat sie aber auch manche Unbequemlichkeiten im Gefolge, wie z. B. das, wenn auch nur annähernd nöthige, Abwiegen des Nitrosonaphtol zu jeder Analyse und das vorsichtige Einträpfeln in die Lösung der Metalle, wenn man nicht unnöthig voluminöse Niederschläge in Folge ausgeschiedenen Nitrosonaphtols erhalten will. — Weit grössere Vortheile bietet die Nitrosonaphtolfällung des Eisens durch die Möglichkeit einer scharfen Trennung von Aluminium und einer direkten Bestimmung des letzteren.

Die Fällung des Eisens durch essigsaure Alkalien erfordert nach Meineke[1]) möglichste Beschränkung der Bildung von essigsaurem Manganoxydul, weil dieses Salz grosse Neigung zur Zerlegung in Säure und Basis oder basische Verbindung hat. Um eine scharfe Trennung zu erzielen, neutralisire man daher die manganhaltige Eisenlösung möglichst genau mit einem Alkalicarbonate, füge nur wenig essigsaures Alkali und etwas Essigsäure hinzu und koche rasch auf, erhalte aber nicht längere Zeit im Sieden. Nach Kessler genügt auf 1 Grm. Eisen, wenn dessen Lösung annähernd genau neutralisirt ist, 1 Grm. krystallisirtes Natriumacetat und 1 Grm. freie Essigsäure, um sowohl eine vollständige Fällung des Eisens wie Trennung von Mangan zu erzielen. An Stelle der Natriumsalze sind jetzt wohl ausschliesslich die Ammoniumsalze getreten. Bei Anwendung von Ammoniumacetat genügt auf 1 Grm. Eisen 0,75 Grm. käuflichen Salzes vollauf; die darin enthaltene freie Essigsäure macht einen besonderen Zusatz an letzterer vollständig überflüssig. Der Niederschlag von basischem Acetat wird nach mehrmaligem Auswaschen mit reinem Wasser auf dem Filter ausserordentlich schleimig, lässt weitere Waschwasser nur schlecht durch und erleidet oft auch zuletzt eine theilweise Zerlegung unter Bildung eines löslichen Eisensalzes. Sehr gemildert werden diese Uebelstände und letzterer ganz gehoben, wenn man dem heissen Waschwasser zeitweilig einige Tropfen Ammoniumacetat hinzufügt. — Bei Untersuchung von Eisen und Eisenerzen ist die so bewirkte Trennung von Kalk, Magnesia, Baryt, Kobalt und Nickel vollkommen. Kupfer wird zum grossen Theile mit der Eisengruppe gefällt, und zwar in um so höherem Maasse, je weniger freie Essigsäure in der Lösung ist. Zink verhält sich ähnlich wie Kupfer, jedoch mit dem Unterschiede, dass es gelingt durch freie Essigsäure kleine Mengen fast vollständig in Lösung zu halten.

Neutralisirt man eine von Sulfaten freie Lösung von Sesquioxyden des Eisens und Aluminiums und von Monooxyden durch kohlensaures Ammoniak so weit, dass sie zwar nicht mehr durchsichtig klar erscheint, in ihr aber ein deutlicher Niederschlag noch nicht erkennbar ist, und erhitzt zum Sieden, so scheiden sich die Sesquioxyde als basische Chloride im Allgemeinen frei von Monooxyden aus. Die Gegenwart von Sulfaten wirkt bei diesem Verfahren dadurch störend, dass sich schon, wenn die Lösung noch sehr stark sauer reagirt und an eine vollständige Fällung durch Kochen noch nicht zu denken ist, basisches Eisensulfat ausscheidet und so der richtige Neutralisationspunkt nicht zu erkennen ist. — Der Niederschlag der Eisenoxydgruppe lässt sich anfangs wohl leicht filtriren und auswaschen. Bei Fortsetzung des Auswaschens, auch mit heissem Wasser, erleidet er aber eine Zersetzung, und das Filtrat wird von gelösten Eisensalzen gelb gefärbt (man beugt diesem Uebelstande vor, wenn

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 221.

man dem Waschwasser Salmiak hinzufügt). Leichter wird das Auswaschen, wenn man nach vollständigem Wegkochen der Kohlensäure sehr geringe Mengen Ammoniak hinzufügt, in dieser Weise die basischen Chloride in Hydroxyde überführt, ohne jedoch die Lösung deutlich ammoniakalisch zu machen, und nun nochmals aufkocht. — Kobalt, Nickel und Zink werden auf diese Weise scharf getrennt. — Bei der Trennung der Eisengruppe von den alkalischen Erden, namentlich Baryt und Kalk ist nach der Fällung so lange zu kochen, bis sicher alle Kohlensäure entfernt ist und alsdann unbedenklich ein weiterer kleiner Ammoniakzusatz zu machen; der Eisenniederschlag lässt sich nun leicht vollständig auswaschen. Hat man nun zu viel Ammoniak hinzugefügt, so dass sich dessen Geruch bemerkbar macht, ist bis zum Verschwinden desselben zu kochen.

Bei der Fällung durch Alkalisulfate nach Kessler's Vorschlag stumpft man bei Gegenwart grosser Mengen freier Säure diese zum grössten Theile mit Ammoniak ab und vollendet die Neutralisation mit kohlensaurem Ammoniak, dieses zuletzt aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre tropfenweise unter Umrühren hinzufügend, bis zur soeben beginnenden Trübung; selbst wenn sich ein kleiner Niederschlag abgeschieden hat, die Lösung aber doch noch die tiefbraune Färbung von basischem Eisenchlorid hat und deutlich, wenn auch schwach sauer reagirt, ist ein Ausfallen von Monoxyden nicht zu befürchten. Auf Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak — etwa 1 Grm. Salz und 1 Grm. Eisen — fällt jetzt das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur als basisches Sulfat von brauner Farbe, im Aussehen dem Eisenhydrat gleichend. Eine helle Farbe deutet auf ungenaue Neutralisation und lässt erhebliche Mengen Eisen in der Lösung erwarten. Der Niederschlag ist sehr voluminös und lässt sich anfangs nicht besonders gut filtriren, nach mehrmaligem Wasseraufgusse aber nicht schwerer als andere so voluminöse Verbindungen auswaschen. Seine vollständige Unzersetzbarkeit beim Auswaschen ist ein Vorzug der Methode im Vergleiche zur Acetat- und Carbonat-Fällung. Mit Vortheil lässt sich die Methode häufig mit der Acetatmethode vereinigen, da man nach der Sulfatfällung nur weniger Tropfen essigsauren Ammoniaks zur vollständigen Fällung des Eisens und jetzt auch des Aluminiums durch Kochen bedarf. Der sog. partiellen Filtration stehen keinerlei Bedenken entgegen.

Fritsche empfahl die Fällung durch Natriumbicarbonat. Nach Zusatz von etwa 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu der Eisenchlorid-Manganchlorür-Lösung wird diese mit kohlensaurem Natron vorsichtig neutralisirt. Anfangs kann dieses in fester Form, zuletzt aber nur in recht verdünnter Lösung tropfenweise angewandt werden. Die Lösung färbt sich alsbald dunkel; dann scheidet sich bei noch sehr stark saurer Reaction ein lehmfarbiger Niederschlag von basischem Eisensulfat aus, schon im Aussehen von dem im vorigen Abschnitte beschriebenen durchaus verschieden. Anfangs kann man kaum bemerken, dass er sich von der Flüssigkeit trennt; je mehr man sich aber dem Neutralisations-

punkte durch weiteren Carbonatzusatz unter tüchtigem Umrühren nähert, um so schneller ballt er sich zu Flocken zusammen, und um so schneller wird die Flüssigkeit wenigstens soweit geklärt, dass man eine Färbung derselben und auf erneuten Carbonatzusatz die Bildung neuer Mengen basischen Sulfates erkennen kann. — Recht gut lässt sich der Zusatz des Fällungsmittels nach Maassgabe der Lackmuspapier-Reaction regeln: die Eisenfällung ist vollständig, wenn blaues Lackmuspapier ganz schwach von der in der Flüssigkeit in reichlicher Menge gelösten Kohlensäure geröthet wird. Fügt man jetzt nach dem Abklären noch einen Tropfen Natriumcarbonat hinzu, so sieht man einen weissen Niederschlag von Mangancarbonat entstehen, aber bei vorsichtigem Rühren sich sofort wieder lösen. Das basische Eisensulfat lässt sich, namentlich wenn man ihm genügende Zeit zum Abklären gegönnt hat, leicht mit kaltem Wasser auswaschen; heisses Wasser würde eine Abscheidung von Mangancarbonat verursachen. Schneller kommt man natürlich durch partielle Filtration zum Ziel, wenn es sich nur um die Bestimmung des Mangans handelt. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man zu Beginn statt Schwefelsäure ein Alkalisulfat verwenden kann; nur ist in diesem Falle darauf zu achten, dass die Lösung reichliche Mengen Salzsäure enthält.

Ein ganz ähnliches und bei gleicher Sicherheit noch bequemeres Verfahren hat später Särnström (J. 1881. 358) empfohlen: er lässt den Sulfatzusatz ganz weg und neutralisirt von vornherein mit Natriumbicarbonat, welches zuletzt ebenfalls tropfenweise hinzugefügt wird. Bei Abwesenheit von Sulfaten arbeitet man insofern angenehmer, als ein Niederschlag von basischem Eisensalz (in diesem Falle also Chlorid) erst dann entsteht, wenn die Lösung fast neutralisirt ist, und somit die Beobachtung erleichtert wird; es genügen jetzt wenige Tropfen Bicarbonat, um einen plötzlich gerinnenden, aus der Lösung schnell und klar sich abscheidenden Niederschlag zu erzeugen. Das Neutralisiren geht ausserordentlich viel schneller, wie z. B. bei der Acetat- oder Carbonat-Methode, weil ein kleiner Ueberschuss des Fällungsmittels eine Manganabscheidung nicht bewirkt; nur darauf hat man zu achten, dass die Flüssigkeit noch ganz schwach sauer reagirt. — Ein Ueberschuss des Fällungsmittels ist nach Meineke um so weniger bedenklich, je weniger Monocarbonat es enthält. Das gewöhnliche käufliche Salz, selbst das als „purissimum“ bezeichnete, pflegt ziemlich reich daran zu sein und alkalisch zu reagiren. Es ist sonach empfehlenswerth, wenn auch nicht erforderlich, die Bicarbonatlösung vor ihrer Verwendung mit Kohlensäure zu sättigen. Nach geschehener Fällung kann die Analyse mit partieller Filtration oder mit Filtration und vollständigem Auswaschen fortgesetzt werden. In letzterem Falle ist ausschliesslich kaltes Wasser anzuwenden, welchem dann und wann einige Tropfen Salmiak zugesetzt werden. Durch diesen Zusatz hindert man wie bei der Carbonatmethode sicher eine Zersetzung des basischen Chlorides und das Trübwerden des Filtrates. Anfangs geht das Auswaschen wohl etwas langsam von Statten, aber schon nach dem

zweiten Wasseraufgusse bereitet es keine Schwierigkeiten mehr. Vollständig ausgewaschene Niederschläge wurden auch stets absolut manganfrei gefunden. — Särnström empfiehlt das Verfahren an der angegebenen Stelle zunächst als Vorbereitung zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans durch Permanganat, später (J. 1884. 23) auch zur vollständigen Gewichtsanalyse von Erzen nach einer besonderen Methode, auf welche Meineke später zurückkommen wird. — Zu ersterem Zwecke, als vorbereitende Arbeit zur Maassanalyse, dürfte es an Bequemlichkeit vor der Volhardt'schen Fällung des Eisens durch Zinkoxyd keine Vorzüge haben, und eine direkte Titrirung der Lösung auf Mangan, indem man Permanganat in die Lösung bis zur Rothfärbung einfliessen lässt, stösst auf den hindernden Umstand, dass sich trotz der schwach sauern Reaction kein von Manganoxydul freies Mangansuperoxyd ausscheidet, wie Särnström angibt. So erhielt Meineke statt 0,3333 Grm. Mangan nur 0,3252 Grm.; während des Verlaufes der Titration musste wiederholt Bicarbonat zugefügt werden, um die frei werdende Salzsäure zu neutralisiren; nur so gelang es, das gefällte Mangansuperoxyd, welches ohne Bicarbonat in der sauren Lösung 24 Stunden lang gleichmässig suspendirt geblieben war, zum Abklären zu bringen. Bei Eisenanalysen kommt der weitere hindernde Grund hinzu, dass eine Titrirung nicht ausführbar ist, wenn nicht die Kohlenstoffverbindungen vollständig zerstört sind. — Entgegen den früheren Angaben Hampe's kann Meineke das Verfahren, weil in der Ausführung keine ängstliche Vorsicht erheischend und schnell und übersichtlich ausführbar, für gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans als das vorzüglichste unter den bis jetzt bekannt gegebenen bezeichnen, wenn man einerseits Oxyde wie Zinkoxyd vermeiden will, andererseits die Anwendung fixer Alkalien nicht zu scheuen hat, und wenn Thonerde fehlt oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. — Man könnte geneigt sein, die Beschränkung: „wenn man fixe Alkalien nicht zu scheuen hat" als eine schlechte Empfehlung des Verfahrens zu betrachten; denn in diesem Falle wird man sagen, ist die bequemste Fällung des Mangans, nämlich die durch Halogene oder Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen, weil zu befürchten steht, dass man ein alkalihaltiges Mangansuperoxyd erhält. Vielfache Versuche haben jedoch gezeigt, dass diese Befürchtung durchaus nicht zutreffend ist, dass vielmehr das Verfahren zur Trennung von Eisen und Mangan auf Eisensorten jeden Mangangehaltes anwendbar ist. — Das andere Verfahren von Särnström (J. 1884. 28) ist ungenau. — Die Bicarbonattrennung des Eisens von Kalk und Magnesia ist genau, von Baryt nur, wenn kleine Mengen desselben vorhanden sind.

Menge und Kohlenstoffgehalt der bei der Auflösung von Eisen in Säuren entwickelten Gasarten untersuchten H. Bäckström und G. Paykull[1]):

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 683.

Kohlenstoff im Eisen Proc.	Eisensorte	1 Grm. Eisen gibt Gas Kubikcmt.	Kohlenstoff im Gas Proc.
0,00	Reines Eisen (Atomgew. 55,91) soll entwickeln:	399,6	—
0,11	Eggertz Normaldraht	398,7	—
0,20	Eisendraht	396,9	—
0,26	Eggertz Normaldraht	392,5	0,180
		393,6	0,165
0,50	Eisendraht von Bofors	378,5	0,346
0,60	" " "	386,3	0,356
0,60	Eisen	391,3	—
1,00	Stahldraht von Bofors	356,0	0,242
1,00	Bessemerstahl mit 0,13 Proc. Graphit . . .	383,2	0,776
		380,2	0,645
1,30	Eggertz Normaldraht	353,3	0,492
3,28	Weisses Roheisen mit 0,41 Proc. Graphit . .	297,8	1,94
		298,4	2,12
3,80	Graues Roheisen mit 3,45 Proc. Graphit .	383,3	—
3,87	Weisses Roheisen:	295,7	2,245
	gelöst in Schwefelsäure	290,8	2,276
		282,8	2,235
	gelöst in Salzsäure .	309,5	2,546
		311,1	2,552
3,90	Graues Roheisen mit 3,55 Proc. Graphit . .	372,0	—
4,24	Weisses Roheisen	296,3	2,806
6,37	Ferromangan mit 84,30 Proc. Mn, 7,62 Proc. Fe; kein Graphit	287,5	3,80

Diese Versuche bestätigen die schon von Berzelius gemachte Wahrnehmung, dass nicht aller gebundene Kohlenstoff in dem entweichenden Gase enthalten ist und dass derjenige Theil des Kohlenstoffes, der als Kohlenwasserstoffgas entweicht, dem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff nicht proportional ist. Quantitative Bestimmungsmethoden, bei welchen man den im Eisen chemisch gebundenen Kohlenstoff durch Analyse der mittels verdünnter Säuren entwickelten Gase bestimmt, sind deswegen zu verwerfen. — Die Bergmann'sche Wahrnehmung, dass Schwefelsäure und Salzsäure gleiche Mengen von Gas entwickeln, scheint bei hohem Procentgehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff nicht zuzutreffen, wenigstens zeigen die mit besonderer Rücksicht hierauf ausgeführten Versuche (weisses Roheisen mit 3,87 Proc. Kohlenstoff) ganz bestimmt, dass Salzsäure grössere Volumina und mehr Kohlenstoff im Gas lieferte als relativ gleich starke Schwefelsäure (1:25). — Aus den Versuchen geht ferner hervor, dass der in der Flüssigkeit zurückbleibende Theil des Kohlenstoffes grosse Wasserstoffmengen mit sich vereinigt hält, was eine beträchtliche Verminderung des gebildeten Gasvolums hervorruft. Wie schon für den als Gas entweichenden Kohlenstoffgehalt gezeigt, ist auch das entwickelte Gasvolum mit dem Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff nicht proportional. Annähernd kann man im Allge-

meinen von einem grösseren Gasvolum auf einen kleineren Kohlenstoffgehalt schliessen, aber nicht quantitativ.

Man hat sich schon lange bemüht, das ungleiche Verhalten von gehärtetem und ungehärtetem Stahl bei der Auflösung in Säuren auf eine Verschiedenheit in der Bindungsweise zwischen dem Kohlenstoff und dem Eisen zurückzuführen. Die wichtige Beobachtung, dass gehärteter Stahl beim Auflösen einen geringeren Rückstand liefert als ungehärteter, findet man zuerst in Karsten's Arbeit. Zu demselben Resultat kam Caron (1863), welcher dazu noch bemerkt, dass kalt bearbeiteter oder gehämmerter Stahl sich in dieser Hinsicht ähnlich dem gehärteten verhält. Rinman (1865) fand, dass gehärteter Stahl beim Lösen in Chlorwasserstoffsäure keinen kohlenstoffhaltigen Rückstand gibt, bei ungehärtetem Stahl dagegen fand er einen aus fein vertheiltem Kohlenstoff bestehenden Rückstand, der jedoch bei fortgesetztem Kochen verschwinden konnte und also nicht Graphit war. Aus diesen Beobachtungen schloss er, dass ausser Graphit zwei verschiedene Arten von chemisch gebundenem Kohlenstoff im Stahl vorhanden sind, die er Cement- und Härtungs-Kohlenstoff nannte. Nach den neuesten Forschungen existirt im Stahl eine Verbindung von Eisen und Kohle mit noch nicht endgültig festgestellter Formel, welches im Stahl eine Art von Zellengewebe („réseau") bildet, dessen Maschen oder Zwischenräume von reinem Eisen ausgefüllt sind. Nach Osmond's und Werth's (1881) Ansicht ist der sogen. Cement-Kohlenstoff („carbone de recuit") mit Eisen zu diesem Carburet verbunden, der sogen. Härtungs-Kohlenstoff („carbone de trempe") sollte sich dagegen nicht in chemischer Verbindung, sondern in dem Eisen aufgelöst befinden, welches die Hauptmasse des Stahls bildet. Beim Auflösen sollte der Härtungs-Kohlenstoff zum grösseren oder kleineren Theil in Form gasförmiger Produkte weggehen, während der Cement-Kohlenstoff als Carburet zum grösseren oder kleineren Theil ungelöst zurückbleibt. — Es ist nun folgende Untersuchung angestellt worden, um den Einfluss der Härtung oder der mechanischen Bearbeitung in der Kälte auf die Menge des bei der Auflösung des Stahls in gasförmige Verbindungen übergehenden Kohlenstoffs zu studiren. Es ergibt sich aus derselben, dass gehärteter Stahl ein grösseres Volum von einem an Kohlenstoff reicheren Gas gibt als ungehärteter, wie folgende Tabelle (S. 217) zeigt.

Der Einfluss der Härtung ist also sehr bedeutend: Dieselbe Stahlsorte von 1 Proc. Kohlenstoffgehalt, welche in ungehärtetem Zustand 356 Kubikcentim. (mit 2,5 Milligrm. Kohlenstoff) gab, entwickelte nach der Härtung 386,1 Kubikcentim. (mit 8,8 Milligrm. Kohlenstoff), kalt gehämmerter aber nur 345,1 Kubikcentim. (worin 1,2 Milligrm. Kohlenstoff). Es scheint fast, als ob der sogenannte Härtungs-Kohlenstoff vollständig oder fast vollständig in Gasform übergebe; ob aber nicht auch etwas von dem sogenannten Cement-Kohlenstoff in dem Gase vorhanden ist, ist schwer zu beurtheilen. Caron fand, dass mechanische Be-

Eisensorte	Kohlenstoffgehalt	Ungehärtet		Gehärtet	
		Gas aus 1 Grm. Fe	Kohlenstoff im Gas aus 1 Grm. Fe	Gas aus 1 Grm. Fe	Kohlenstoff im Gas aus 1 Grm. Fe
	Proc.	Kubikcmt.	Grm.	Kubikcmt.	Grm.
Eisendraht von Bofors	0,30	393,8	0,0009	398,5	0,0018
„ „ „	„	„	0,0013	„	0,0018
„ „ „	0,50	384,9	0,0015	397,7	0,0035
„ „ „	„	—	—	„	0,0034
Eisendraht von Bofors, kalt gehämmert	„	380,4	0,0012	—	—
Eisendraht von Bofors, kalt gehämmert	„	„	0,0013	—	—
Eisendraht von Bofors	0,60	386,3	0,0034	395,0	0,0045
„ „ „	„	„	0,0038	„	0,0044
„ „ „	1,00	356,0	0,0025	386,1	0,0088
„ „ „	„	„	0,0023	„	0,0077
„ „ „	„	354,0	0,0016	386,1	0,0088
„ „ „	„	355,6	—	—	—
Eisendraht von Bofors, kalt gehämmert	„	345,1	0,0012	—	—
Eisendraht von Bofors, kalt gehämmert	„	345,4	0,0018	—	—
Eggertz Normaldraht	1,30	359,2	0,0051	383,4	0,0083
„ „	„	358,3	—	384,3	—
„ „	„	351,2	0,0044	—	—

arbeitung, wie Hämmern in der Kälte, auf den Stahl gewissermaassen härtend einwirkte; Osmond und Werth fanden dies jedoch nicht bestätigt, sondern behaupten, dass mechanische Bearbeitung ohne Temperaturerhöhung ohne Einfluss auf den Kohlenstoff im Stahle ist; obige Analysen zeigen, dass der kalt gehämmerte Stahl ein kleineres Gasvolum und weniger Kohlenstoff im Gas ergab als die ursprüngliche Probe.

Ueber die Bindung des Kohlenstoffes im Eisen stellen H. Schild und B. Kirch[1]) Hypothesen auf.

Die chemische Bindung des Kohlenstoffes durch Eisen bei hohem Druck wird von W. Hempel[2]) angenommen. Wird Eisen zu Draht ausgezogen oder unter dem Hammer kalt bearbeitet, so wird es hart; diese Härte kann wieder dadurch entfernt werden, dass man das Eisen erhitzt und langsam abkühlen lässt. Stahl kann umgekehrt durch Erhitzen zum Glühen und schnelles Abkühlen hart gemacht werden, wobei ein Theil des vorhandenen Kohlenstoffs, wie die Untersuchungen der allerverschiedensten Forscher ergeben haben, in den chemisch gebundenen Zustand übergeht. Bei Zerreissproben zeigen die besten Stahle die Erscheinung, dass sich kurz vor dem Bruch, wo also das Material dem stärksten Zug ausgesetzt wird, der Stahlstab an

1) Stahl und Eisen 1888 S. 12.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 903.

der Stelle, an welcher er später bricht, etwas einschnürt. Die Bruchstelle selbst zeigt in der Mitte einen grauen Kern in hellerer Umgebung, während das Stahlstück an sich beim Brechen an irgend welcher Stelle, ohne dass der Zug eingewirkt hat, einen völlig homogenen Bruch besitzt. Daraus folgt, dass bei der Zerreissprobe ein Theil des Kohlenstoffs in die chemisch gebundene Form übergeht. Die gewöhnliche Erscheinung des Hartwerdens von Drähten beim Ziehprocess, das Schärfen der Sensen durch das Dengeln u. s. w. hat daher keinen mechanischen Grund, sondern ist dadurch bedingt, dass unter hohem Druck der Kohlenstoff sich mit dem Eisen chemisch verbindet, entsprechend den von W. Spring beobachteten Thatsachen.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Gusseisen untersuchte E. Prost[1]). Der Rückstand enthielt einen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung der Formel C_8H_8 entsprach.

Die Zusammensetzung von Gusseisen berechnet Th. Turner[2]) nach bereits veröffentlichten Analysen zu:

	Maximum	Mittel	Minimum
Gebundener Kohlenstoff . . .	0,78	0,475	0,30
Silicium	1,96	1,434	1,13
Phosphor	0,10	0,587	0,28
Schwefel	0,14	0,074	0,03
Mangan	1,51	1,037	0,58
Eisen	—	—	—

In der That hat z. B. das aus thonigem Eisenstein hergestellte Roheisen der South Staffordshire All Mine eine dem obigen Mittel entsprechende Zusammensetzung. Die Erfahrung hat dort gelehrt, dass dasselbe als Grundlage zur Herstellung besonderer Sorten sehr geeignet ist, indem nur der Gehalt an Silicium, Phosphor u. dgl. in entsprechender Weise geändert zu werden braucht.

Den Einfluss von Silicium auf die Eigenschaften von reinem Eisen untersucht Th. Turner[3]). Er entnahm die Proben einer Bessemerbirne bevor Ferromangan zugesetzt war und schmolz sie mit verschiedenen Mengen Siliciumeisen in einem Tiegelgebläseofen zusammen.

	C	Si	S	Mn	P
Bessemer-Eisen . .	0,02	0,0098	0,039	0,06	0,04
Silicium-Eisen . .	1,96	10,30	0,02	1,90	0,17

Die Legirungen wurden ausgewalzt und daraus Stäbe von gleicher Grösse hergestellt. — Von 13 Proben, denen 0,00 — 0,04 — 0,05 — 0,10 — 0,07 — 0,13 — 0,22 — 0,23 — 0,18 — 0,21 — 0,23 —

1) Bullet. l'Acad. roy. Belg. 41; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 589.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 200.
3) Journ. Chem. Soc. 1887 S. 129; Chemic. News 56 S. 215.

0,36 und 0,50 Proc. Silicium zugefügt waren, konnten nur die ersten 8 ausgewalzt und weiter untersucht werden. Sämmtliche 8 Proben liessen sich bei Schweisshitze gleich gut ausplatten. Wurde ein kleines Stück der kalten Stäbe so gebogen, dass es einen Winkel von 180° beschreibt und parallel seiner früheren Lage zu stehen kommt, so war bei allen Proben an der Biegungsstelle kein Bruch wahrzunehmen. — Die Schweissproben wurden ohne Zusatz von Borax oder Sand an möglichst kleinen Flächen vorgenommen. Die Proben 1, 3 bis 7 wurden leicht und vollkommen geschweisst, 2 war nicht stark genug erhitzt und 8 war ziemlich schwer zu schweissen. — Die Analysenergebnisse und die Resultate der mechanischen Prüfungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Chemische Analyse					Elasticitäts-grenze k/qc	Festigkeit k/qc	Bruch-widerstand	Dehnung Proc./10 cm	Contraction	Relative Härte
	C	Si	S	Mn	P						
						2002	3419	0,586	24,7	76,3	
1	0,02	0,0098	0,039	0,06	0,04	2077	3416	0,608	30,7	77,8	18
						2100	3249	0,646	19,5	43,4	
2	0,029	0,02	0,03	0,10	0,03	2003	3006	0,666	15,7	37,3	16
						2557	3433	0,744	24,2	63,7	
3	0,02	0,027	0,028	0,07	0,042	3008	3389	0,888	27,8	71,1	15
						2370	3634	0,652	15,6	30,0	
4	0,076	0,035	0,03	0,10	0,06	2553	3600	0,709	17,1	38,7	17
						2386	3545	0,673	15,4	36,3	
5	0,057	0,039	0,03	0,09	0,05	2764	3757	0,735	21,1	39,1	17
						2811	3799	0,740	24,0	46,0	
6	0,052	0,08	0,036	0,09	0,06	2434	3643	0,668	24,5	43,8	20
						2781	4304	0,646	12,8	19,7	
7	0,113	0,117	0,015	0,08	0,045	2864	4492	0,638	18,4	33,9	21
						2918	4040	0,721	22,0	47,7	
8	0,034	0,113	0,033	0,09	0,08	2850	4013	0,710	17,7	36,2	20

Reines Bessemereisen, mit Silicium versetzt, ist bei Rothglut brüchig, obwohl es sich bei Schweisstemperatur gut verarbeiten lässt. Je grösser der Gehalt an Silicium, desto grösser ist der Bruchwiderstand. Auf die Schweissbarkeit hat der Siliciumgehalt keinen Einfluss. Derselbe vergrössert die Elasticität, vermindert aber die Ausdehnung und Contraction. Schon äusserst geringe Mengen von Silicium haben in dieser Hinsicht grossen Einfluss. Der durch Zerreissen entstandene Bruch ist feinkörnig bis krystallinisch, während der Schlagbruch eher dem von Werkzeugstahl als von siliciumhaltigem Eisen entspricht. Die Härte nimmt mit dem Siliciumgehalt zu; dieselbe wurde in der Weise bestimmt, wie es bereits (J. 1887. 331) angegeben ist.

Nach weiteren Versuchen Turner's [1]) hat schwefelreiches

1) Maiversammlung des Iron and Steel Inst.

Siliciumeisen die Neigung zu saigern; seine Behauptung, dass Silicium den Schwefel aus Eisen verdrängt, bezweifelt Ledebur[1]). Hinsichtlich des Verhaltens des Schwefels und Siliciums beim Hochofenbetriebe stellte dann Turner folgende Sätze auf: 1. Hohe Temperatur wirkt der Aufnahme von Schwefel durch das Eisen entgegen. 2. Kalkreiche Schlacke nimmt leicht Schwefel auf. 3. Der Gehalt des Eisens an Schwefel wird durch seinen Gehalt an Silicium und vermuthlich an einigen anderen Körpern beeinflusst. Jedem Siliciumgehalte entspricht unter bestimmten Betriebsverhältnissen ein erreichbares höchstes Maass des Schwefelgehaltes, welches in Wirklichkeit selten erreicht und niemals überschritten wird. Ist durch Zufall ein übermässiger Schwefelgehalt zugegen, so wird durch Umschmelzen Schwefel entfernt und der Gleichgewichtszustand hergestellt. — Die ersten beiden dieser Sätze werden kaum einer Anfechtung begegnen, und insbesondere findet der zweite täglich beim Hochofenbetriebe seine Bestätigung, nachdem auch durch Versuche im kleinen bereits mehrfach seine Richtigkeit erprobt wurde. Gegen die Richtigkeit des dritten Satzes aber wurden bereits in der an den Vortrag sich anschliessenden Verhandlung verschiedene Zweifel erhoben.

Den Einfluss des Arsens auf Flusseisen untersuchten F. W. Harbord und A. E. Tucker[2]) (s. Tabelle S. 221).

Auf Schmiedeproben scheint Arsen bis zu 0,17 Proc. keinen Einfluss auf die Biegungsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zu haben; über diesen Gehalt fängt aber Kaltbrüchigkeit an, die sehr schnell zunimmt, so dass bei 1 Proc. eine Stange beim Fallen auf eine eiserne Platte zerspringt. Arsen in den hier benutzten Procentsätzen hat keinen Einfluss auf die Ausschmiedbarkeit des Stahls bei voller Rothglut; dagegen macht sich sein Einfluss auf die Schweissbarkeit schon bei 0,093 Proc. bemerkbar. Die Schwierigkeit des Schweissens nimmt bis 0,360 Proc. zu, wo die Stücke nicht mehr aneinander haften, sondern bei wiederholten Versuchen spleissen und springen. In dieser Hinsicht ähnelt das Arsen dem Phosphor; eine Eisenprobe mit einem Gehalt von 0,07 Proc. Kohlenstoff, 0,02 Proc. Silicium, 1,05 Proc. Phosphor und 0,3 Proc. Mangan, welche zufälligerweise in einer basischen Birne dargestellt war, liess sich bei Rothglut vollständig bearbeiten. Das Metall hatte das Aussehen von Antimon und durchaus nicht das von einem Eisen, welches sich bei Rothglut verarbeiten liess, kalt aber äusserst spröde war. — Bei Zerreissproben vermehrt Arsen bis zu einem Gehalt von 0,66 Proc. die Festigkeit in merkbarem Grade; über diese Grenze zeigen sich Verminderungen derselben. Arsen erniedrigt die Elasticitätsgrenze; es verursacht, dass das Eisen beim Abschrecken bedeutend härter wird.

1) Stahl und Eisen 1888 S. 580.
2) Iron and Steel Inst. 1888; Stahl und Eisen 1888 S. 577.

Analyse: P Proc.	Mn Proc.	S Proc.	C Proc.	As Proc.	Kalte Proben: Ausgew. Stangen	Kalte Proben: Dieselben abgeschreckt	Kalte Proben: Dieselben angelassen	Warme Proben: Ausgehämmert	Warme Proben: Geschweisst	Abgeschreckt: Festigkeit k/qc	Abgeschreckt: Dehnung auf 208 mm Proc.	Abgeschreckt: Contraction Proc.	Nicht abgeschreckt: Festigkeit k/qc	Nicht abgeschreckt: Dehnung auf 208 mm Proc.	Nicht abgeschreckt: Contraction Proc.
0,077	0,270	0,016	0,093	0,000	Ganz zus. gebogen	Ganz zus. gebogen	Ganz zus. gebogen	Sehr gut	Sehr gut	44,7	22	61,1	36,2	29	72,6
0,064	0,400	0,023	0,100	0,070	„ „	„ „	„ „	Gut	Gut	53,2	15	51,1	41,3	25	48,1
0,070	0,230	0,050	0,070	0,093	„ „	„ „	„ „	„	Ziemlich	43,1	24	48,1	40,8	26	60,3
0,056	0,350	0,031	0,123	0,171	„ „	„ „	„ „	„	„	55,8	15	40,7	43,3	28	60,3
0,079	0,440	0,016	0,090	0,195	„ „	Brach bei 95°	„ „	„	Schlecht	50,4	19	43,0	41,9	23	38,7
0,075	0,300	0,048	0,120	0,233	Brach bei 120°	Ganz zus. gebogen	„ „	„	Sehr schlecht	56,1	17	43,7	46,5	22	42,2
0,085	0,318	0,072	0,073	0,350	Brach bei 90°	Brach bei 10°	Keine Probe	„	Unschweissbar	49,5	11	14,6	37,3	25	57,8
0,058	0,330	0,031	0,116	0,460	Brach bei 5°	Brach kurz ab	Brach kurz ab	„	„	48,0	5	0	48,0	23	42,6
0,074	0,380	0,059	0,106	0,497	Brach bei 20°	„ „	Ganz zus. gebogen	„	„	55,0	18	32,8	50,7	23	34,3
0,076	0,320	0,023	0,133	0,531	Brach bei 120°	Kurz v. d. Schliessen gebrochen	„ „	„	„	56,6	15	21,7	47,1	10	0
0,059	0,360	0,053	0,130	0,662	Ganz zus. gebogen	Ganz zus. gebogen	„ „	„	„	62,0	12	24,3	45,5	23	57,8
0,086	0,298	0,028	0,090	0,921	Brach bei 45°	Brach kurz ab	Brach bei 10°	„	„	50,4	19	38,4	46,1	11	0
0,069	0,288	0,034	0,096	1,184	Brach kurz ab	„ „	Brach sofort	„	„	0	0	0	39,2	1	0
0,056	0,140	0,054	0,066	0,050	Brach bei 90°	—	—	Sehr schlecht	Zerbrach	—	—	—	41,1	15	56,6
0,078	0,120	0,046	0,080	0,083	—	—	—	Schlecht	Unschweissbar	55,4	11	21,2	46,6	19	57,8
0,079	0,120	0,039	0,100	0,148	—	—	—	Sehr schlecht	„	53,1	1	17,2	—	—	—

Bei der elektrolytischen Lösung des Eisens in verdünnter Eisenchlorürlösung bleibt nach H. N. Warren[1]) der Schwefel als FeS, Phosphor als Fe_4P zurück; Silicium ist im Eisen als Fe_2Si, Kohlenstoff als Fe_3C vorhanden. Ein graues Eisen folgender procentischer Zusammensetzung

Eisen	94,946	Proc.
Graphit	2,340	„
Mangan	2,370	„
Nickel und Kobalt	0,014	„
Silicium	0,230	„
Phosphor	0,070	„
Schwefel	0,030	„

wird also thatsächlich folgende nähere Zusammensetzung haben:

Eisen	93,443	Proc.
FeS	0,083	„
Fe_4P	0,600	„
Fe_2Si	1,150	„
Mangan	2,370	„
Graphit	2,340	„
Nickel und Kobalt	0,014	„

Erhitzt man nach F. Osmond[2]) die in der Industrie benutzten Eisensorten von 500° bis zum Schmelzpunkt, lässt sie darauf abkühlen und verfolgt die Zu- und Abnahme der Temperatur im Verhältniss zur Zeit mit einer aus Platin und Platinrhodium bestehenden Le Châtelier'schen thermo-elektrischen Nadel, so lassen sich bemerkenswerthe Abweichungen nachweisen. Dieselben sind im Allgemeinen die Folge des Schmelzens oder Wiedererstarrens von bestimmten Verbindungen oder Legirungen von Eisen oder Mangan mit Kohlenstoff, Silicium und Phosphor. Die meisten der bezeichneten Punkte verändern sich aber besonders durch den Einfluss einer Atmosphäre, welche oxydirend auf die Proben wirkt. Im Allgemeinen jedoch haben die Curven bei aufeinander folgenden Versuchen denselben Verlauf. (Vgl. J. 1887. 365.)

Nach ferneren Angaben desselben[3]) treten Eisen und Kohlenstoff im schmiedbaren Eisen in zwei verschiedenen Formen auf. Der Uebergang aus der einen in die andere Form ist bei der Erwärmung des Eisens durch eine Bindung, bei der Erkaltung durch ein Freiwerden von Wärme begleitet. Im glühenden Eisen befindet sich der Kohlenstoff im gelösten Zustande; bei der Abkühlung geht er eine wirkliche chemische Vereinigung mit dem Eisen ein. Diese Umwandlung vollzieht sich in

1) Chemic. News 58 S. 177.
2) Compt. rend. 106 S. 1156; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 300.
3) Osmond: Transformations du fer et du carbone dans les fers, les aciers et les fontes blanches (Paris, Baudoin & Cp.); Stahl und Eisen 1888 S. 366.

einer Temperatur zwischen 660 und 700° und verräth sich durch die in dieser Temperatur stattfindende Wärmeentwicklung; sie tritt naturgemäss am deutlichsten in dem kohlenstoffreichsten schmiedbaren Eisen, dem harten Stahle auf und verliert an Deutlichkeit, je mehr der Kohlenstoffgehalt sich verringert. Beim Abkühlen weissen Roheisens dagegen geht nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des gelösten Kohlenstoffs in die Form des chemisch gebundenen über, wie bei der Zerlegung des Eisens nach Weyl's Verfahren erkennbar ist; daher tritt bei diesem die Wärmeentwicklung nicht ganz so deutlich als beim harten Stahle auf. Beim Erhitzen des kalten schmiedbaren Eisens zerfällt umgekehrt die Eisenkohlenstoffverbindung, der Kohlenstoff löst sich im Eisen und ein Wärmeverbrauch ist die nächste Folge dieser Umwandlung. Die Temperatur, bei welcher sich dieser Vorgang vollzieht, liegt um 30 bis 40° höher als diejenige, bei welcher während der Abkühlung die entgegengesetzte Umwandlung stattfand. — Bei plötzlicher Abkühlung glühenden Stahles durch Ablöschen in Wasser verharrt der Kohlenstoff in der gelösten Form; beim Erwärmen (Anlassen) solches rasch abgekühlten Stahls beginnt der Kohlenstoff, sobald die Temperatur von 200° erreicht ist, allmählich wieder in die chemische Verbindung mit dem Eisen überzugehen. Die beiden Formen des chemischen Elements Eisen mögen als α-Eisen und β-Eisen bezeichnet werden. α-Eisen waltet im langsam abgekühlten Eisen vor; bei der Erhitzung geht es in β-Eisen über, während dieses bei der Abkühlung des glühenden Eisens wieder die andere Form annimmt. Die Temperatur, wo bei der Abkühlung diese Umwandlung beginnt, ist beim galvanisch niedergeschlagenen Eisen etwa 855°, und bei ungefähr 700° ist die Umwandlung beendet; diese Temperatur aber sinkt um so tiefer, je reicher das Eisen an Kohlenstoff wird, und im Stahle mit etwa 0,8 Proc. Kohlenstoff fällt sie vollständig mit derjenigen zusammen, bei welcher die Kohlenstoffform sich ändert. Beim Ablöschen glühenden Stahls wird die Umwandlung der Eisenform nicht minder als die der Kohlenstoffform behindert; abgelöschter Stahl enthält demnach nicht α-Eisen, sondern β-Eisen, und dieses β-Eisen ist es, welches ihm seine eigenthümlichen Eigenschaften verleiht. Die Rolle des Kohlenstoffs bei der Härtung ist demnach nur eine mittelbare: seine Anwesenheit im Eisen verhindert bei der Abkühlung den Uebergang der β-Form in die α-Form. Im kohlenstoffarmen Eisen kann deshalb auch bei einer sehr plötzlichen Abkühlung jene Umwandlung des harten β-Eisens in das weiche α-Eisen nicht ganz vermieden werden, und umgekehrt behält im sehr kohlenstoffreichen weissen Roheisen auch bei langsamer Abkühlung der grösste Theil des Eisens die β-Form bei, es bleibt hart. — Beim Anlassen des gehärteten Stahls wandelt sich mit der Kohlenstoffform auch die Eisenform um; aber ein Theil des β-Eisens bleibt immerhin zurück, bis die Temperatur auf 660° gestiegen ist; daher verringert sich die Härte beim Anlassen weniger rasch als die Sprödigkeit. Der glasharte Stahl ist gewissermaassen einem starren Diamanten zu vergleichen, der nach dem Härten angelassene Stahl

einem Körper, aus Diamantpulver mit einem geschmeidigen Bindemittel gefertigt.

Flusseisen. Die häufigen Brüche beim Verarbeiten von Flusseisenplatten sind nach H. Eccles[1]) nicht immer die Folge von Ungeschicklichkeit und Unkenntniss der Arbeiter, sondern haben ihre Ursache oft in der ungleichen chemischen Zusammensetzung des Eisens, bez. der ungleichen Vertheilung von Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel. An den Bruchstellen machen sich solche schlechte Schichten durch einen weissen, körnigen Bruch bemerkbar, welcher besonders nach dem Poliren genau erkannt werden kann. Bei dem Zerreissen leisten diese Stellen weniger Widerstand; während gutes Flusseisen mit seidenartigem Bruch, bei einer Dehnung von 25 Proc. 41 Kilogrm. Bruchfestigkeit besitzt, ergibt Flusseisen mit schlechtem Bruch, bei 17 Proc. Dehnung, 37 Kilogrm. Bruchfestigkeit. — Liegen Proben von fehlerhaften Stücken längere Zeit in verdünnter Säure, so werden die körnigen Schichten stärker angefressen, als die mit seidenartigem Bruch, und zwar in der Mitte stärker als an den Enden; letzteres ist übrigens auch bei vollständig normalen

Fig. 60.

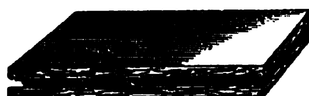
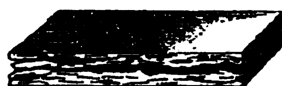


Fig. 61.



Proben der Fall. Fig. 60 u. 61 sind Abbildungen solcher angefressener Stücke. Die Analyse derselben ergab:

Bruch	Mitten	Aussen	Mitten	Aussen
	körnig	seidenartig	körnig	seidenartig
Kohlenstoff	0,160	0,115	0,155	0,105
Schwefel	0,073	0,030	0,239	0,105
Silicium	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphor	0,112	0,038	0,106	0,057
Mangan	0,59	0,576	0,655	0,576

Der sehr hohe Schwefelgehalt in den mittleren wie äusseren Schichten der durch Abbildung 61 dargestellten Probe erklärt das ungleichmässige Zerfressen derselben. — Eine Probe mit normalem seidenartigen Bruch und einer Bruchfestigkeit von 41 Kilogrm. bei einer Dehnung von 31 Proc., welche, in der Mitte nur wenig stärker als an den Seiten, von verdünnter Säure angegriffen wurde, ergab:

1) Industries 1888 S. 494; Journ. of the Iron and Steel Inst. 1888 S. 70; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 441.

	Mitten	Aussen
Bruch	körnig	seidenartig
Kohlenstoff	0,135	0,115
Schwefel	0,072	0,041
Silicium	Spur	Spur
Phosphor	0,051	0,044
Mangan	0,518	0,518

Aus diesen Analysen geht hervor, dass inmitten der Platten sich mehr oder weniger durch Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor verunreinigte Schichten befinden, welche den Bruch der Platten leicht beim Verarbeiten verursachen können. — Nach Eccles liegt der Grund in der bekannten ungleichmässigen Vertheilung der eben genannten Elemente in den Stahlblöcken, durch die Kohlenstoffansammlung in Lungertrichtern u. dgl. Man findet die Schichten am häufigsten und stärksten in Platten, deren Material aus der Mitte grosser Blöcke stammt, so z. B. Fig. 62, bei der die Spitze von einander gesplittert ist nach Behandlung mit verdünnter Säure. Die Analyse desselben ergab:

Fig. 62.



	Mitten	Aussen
Bruch	körnig	seidenartig
Kohlenstoff	0,24	0,15
Schwefel	0,155	0,054
Silicium	0,01	0,01
Phosphor	0,127	0,060
Mangan	0,614	0,648

Ein 3 Millim. dicker Blechstreifen von Flusseisen zeigte — im Schweissofen erwärmt — nach kurzer Zeit auf seiner ganzen Länge eine runde Blase. Der Querschnitt der Blase liess deutlich drei Lagen erkennen, in deren Mitte die Blase wahrscheinlich durch Gasentwicklung der leichter flüssigen Phosphor- und Schwefellegirung entstanden war. Die silberglänzende innere Schicht der Blase enthielt 3 bis 4 mal mehr Phosphor und Schwefel als das übrige Blech.

Der Unterschied des Kleingefüges des Roheisens kommt nach H. Wedding[1]) da zur Unterscheidung von Holzkohlenroheisen und Koksroheisen in Frage, wo die Analyse nicht ausreicht. Bei Koksroheisen verlaufen die Graphitstrahlen ununterbrochen auf ziemlich weite Entfernungen, besitzen nur hier und da Abzweigungen und kreuzen sich selten oder nie. Beim Holzkohlenroheisen sind die Graphitstrahlen kurz und kreuzen sich häufig in ganzen Bündeln durcheinander. Beim Koksroheisen erscheint das blättrige Gefüge klar und deutlich und lässt den dunkleren Grund in ziemlichem Maasse frei, während dasselbe bei dem Holzkohlenroheisen so dicht ist, dass der dunkle Grund nur in schmalen Streifen erscheint. — Bei halbirtem Roheisen bildet in

1) Journ. Unit. St. Assoc. of Charc. Iron Workers 7 Nr. 3; Stahl und Eisen 1888 S. 393.

beiden Fällen das blättrige Gefüge ein hübsches Muster, wobei der Untergrund erheblich mehr hervortritt als bei grauem Roheisen. Der charakteristische Unterschied ist der, dass bei Holzkohlenroheisen die einzelnen Blätter stets in Berührung zu einander stehen, während die des Koksroheisens meist von einander getrennt sind. Es ist unmöglich, eine Anordnung nach bestimmter Richtung in einer von den beiden Eisensorten zu finden, obgleich eine Neigung hierzu noch am meisten beim Koksroheisen vorhanden ist. — Bei weissem Roheisen ist das blättrige Gefüge fast ganz zerstört. Es ist in Gruppen von Streifen getrennt, von denen sich zwei Arten, die sich unter einem Winkel von etwa 60° kreuzen, deutlich unterscheiden lassen. Die massive Form der Schuppen im Koksroheisen ist charakteristisch im Vergleich zu den zarten Schuppen des Holzkohlenroheisens.

Nach A. E. Tucker[1]) soll das Aussehen des Gusseisens keinen direkten Schluss auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der betr. Probe zulassen. Bei gleichem Bruch stimmen die Proben in der Zusammensetzung nicht überein (Analyse I u. II), während anderseits bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Brüche vorhanden sein können (III u. IV).

	I	II	III	IV
Graphit	3,07	3,06	2,9	3,3
Geb. Kohlenstoff	1,42	0,51	0,1	0,32
Silicium	0,96	1,96	2,88	2,28
Schwefel	0,04	0,08	0,04	0,06
Phosphor	0,07	0,62	1,05	1,19
Mangan	0,24	0,62	1,08	0,51

Der Bruch kann demnach auch nicht als Grundlage bei der Werthschätzung verschiedener Proben dienen.

Für die verschiedenen Kohlenstoffformen im Eisen empfiehlt A. Ledebur[2]) folgende Benennungen: 1. Härtungskohle findet sich in den meisten Eisensorten und ist in chemischer Beziehung dadurch gekennzeichnet, dass sie beim Behandeln des Eisens mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in gewöhnlicher Temperatur als stark riechendes Kohlenwasserstoffgas entweicht. Beim Auflösen des Eisens in kalter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. hinterbleibt diese Kohle nach Osmond und Werth (J. 1886. 148) zunächst als ein tiefschwarzer Rückstand, welcher beim Schütteln sich sehr rasch, in der Ruhe nach einigen Minuten ohne sichtbare Gasentwicklung löst und beim Erhitzen der Lösung auf 100° allmählich gasförmig entweicht, wobei die durch den Kohlenstoffgehalt dunkel gefärbte Lösung zunehmend lichter wird. Quantitativ lässt sich die Härtungskohle vorläufig nur bestimmen, indem man von dem in gewöhnlicher Weise gefundenen Gesammtkohlenstoffgehalte den Gehalt an dem in anderen Formen auftretenden Kohlenstoff abzieht. — Die Härtungskohle ist im erkalteten Eisen mit dessen Haupt-

1) Iron 1888 S. 139.
2) Stahl und Eisen 1888 S. 743.

masse gleichmässig legirt und sie ist es vornehmlich, welche dem Eisen seinen Härtegrad ertheilt. Rasch erkaltetes Eisen enthält grössere, langsam erkaltetes Eisen geringere Mengen dieser Kohlenstoffform. Deshalb tritt die Härtungskohle besonders deutlich im gehärteten Stahle auf, welcher nur geringe Mengen anderer Kohle neben derselben enthält. Im übrigen spielt auch die Höhe des Gesammtkohlenstoffgehalts hierbei eine Rolle. Mit dessen Gehalt wächst auch bei langsamer Abkühlung des Eisens der Gehalt an Härtungskohle. Aus diesem Grunde enthalten weisses Roheisen und harter Stahl, auch wenn ihre Erkaltung durchaus nicht beschleunigt wurde, stets reichliche Mengen von Härtungskohle, während kohlenstoffarmes Schmiedeisen fast frei davon zu sein pflegt. —

2. Gewöhnliche Carbidkohle hinterbleibt beim Auflösen des Eisens in stark verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Vereinigung mit der 13- bis 16fachen Menge Eisen als eine graue oder graubraune Masse, welche aus einzelnen silberglänzenden Körnchen von unregelmässiger Form besteht und, getrocknet, sich leicht schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur entzündet. Beim Erhitzen mit starker Säure wird die Eisenkohlenstoffverbindung — das „Carbid" — zersetzt, wobei das Eisen in Lösung geht und Kohlenwasserstoff entweicht. Löst man dagegen Eisen, welches solche Carbidkohle enthält, in kalter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., so hinterbleibt sie als ein flockiger brauner Körper, welcher bei der Erhitzung sich allmählich ohne Gasentwicklung auflöst, die Lösung braun färbt und auch bei anhaltendem Kochen sich nur wenig verringert. Sie unterscheidet sich auch hierdurch von der Härtungskohle. — Die quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Carbidkohle lässt sich bewirken, indem man eine gewogene Menge Eisen in kalter, stark verdünnter Schwefelsäure (für jedes Gramm Eisen 20 Kubikcentim. 10proc. Säure) bei Luftabschluss unter mehrtägiger Einwirkung auflöst, den Rückstand auf einem Asbestfilter sammelt, mit Wasser eisenfrei, dann mit Aether und Alkohol, schliesslich wieder mit Wasser auswäscht, durch eins der hierfür üblichen Verfahren zu Kohlensäure oxydirt, welche im gewogenen Kali-Apparate aufgefangen wird, und von der solcherart gefundenen Kohlenstoffmenge den durch besondere Probe gefundenen Gehalt an graphitischer Temperkohle und Graphit abzieht. — Die Carbidkohle verdankt einem Vorgange ihre Entstehung, welcher mit der bei zahlreichen Legirungen, z. B. bei den Zinnbronzen, so häufig zu beobachtenden sogen. „Saigerung" im wesentlichen übereinstimmt. Dieses Zerfallen der im hocherhitzten Zustande nur Härtungskohle enthaltenden Legirung, beziehentlich die Neubildung der die Carbidkohle enthaltenden kohlenstoffreicheren Legirung ist nach Osmond von einer Wärmeentwicklung begleitet (S. 222). Je grössere Mengen des Carbids beim Abkühlen des Eisens gebildet werden, desto kohlenstoffärmer muss die Hauptmasse werden, desto weicher und geschmeidiger wird das Eisen. Das Verhältniss zwischen Carbidkohle und Härtungskohle in demselben Eisen aber ist von den Abkühlungsverhältnissen abhängig; je langsamer die Abkühlung von statten geht,

desto reichlicher ist die Menge des aus der Hauptmasse austretenden Carbids, desto geringer die Menge der zurückbleibenden Härtungskohle. Vollständig ohne Einfluss auf dieses gegenseitige Verhältniss der Carbidkohle zur Härtungskohle ist dagegen die Art der mechanischen Verarbeitung. Es ist hierdurch eine von Caron zuerst aufgestellte Theorie widerlegt worden, nach welcher eine mechanische Bearbeitung des Eisens in der Kälte gleiche Einflüsse auf die Form des Kohlenstoffs ausüben sollte als plötzliche Abkühlung, wie sie beim Härten des Stahls zur Anwendung kommt. — 3. Graphitische Temperkohle entsteht beim anhaltenden Glühen des Eisens aus der vorher anwesenden Härtungs- beziehentlich Carbidkohle. Letztere kann hierbei vollständig in graphitische Temperkohle umgewandelt werden. Von der gewöhnlichen Carbidkohle unterscheidet sich die Temperkohle deutlich dadurch, dass sie auch durch kochende Säuren weder gelöst noch verflüchtigt wird, sondern als fast chemisch reiner Kohlenstoff hinterbleibt, wenn man das Eisen zunächst einige Stunden lang mit kochender starker Salzsäure behandelt, den Rückstand mit Wasser, dann nach einander mit Kalilauge, Wasser, Alkohol und Aether auswäscht. Sie verhält sich also in dieser Beziehung dem Graphit vollständig gleich; und es gibt vorläufig kein Mittel, beide Kohlenstoffformen getrennt zu bestimmen. Sie ist deshalb bisher auch stets, wo man sie beobachtete, als Graphit bezeichnet worden. Ein wesentlicher Unterschied der graphitischen Temperkohle von dem Graphit beruht in ihrem Verhalten beim Glühen des Eisens unter oxydirenden Einflüssen in hoher Temperatur: die Temperkohle lässt sich hierbei aus dem Eisen entfernen, Graphit bleibt fast ganz unbeeinflusst. Nach Forquignon's Versuchen vermag selbst ein Glühen im trockenen Wasserstoffstrome die graphitische Temperkohle aus dem Eisen als Kohlenwasserstoff auszutreiben (J. 1886. 120). Auch in dem Aussehen waltet ein Unterschied ob: die Temperkohle ist vollständig amorph, tiefschwarz von Farbe, glanzlos, der Graphit blättrig-krystallinisch, mit mattem Glanze. — Wie die Carbidkohle einem Zerfallen der im hellglühenden Zustande des Eisens gleichartigen Eisenkohlenstofflegirung ihr Dasein verdankt, so geht die Temperkohle aus einer Fortsetzung dieses Zersetzungsprocesses hervor. Jene Legirung, deren einen Bestandtheil die gewöhnliche Carbidkohle bildete, zerfällt abermals; ob hierbei eine noch kohlenstoffreichere Legirung, deren einer Bestandtheil nun die Temperkohle ist, sich bildet, oder ob schon im Eisen selbst der reine Kohlenstoff, wie wir ihn bei der beschriebenen Auflösung des Eisens in heisser Säure als Rückstand erhalten, ausgeschieden wird, ist vorläufig nicht nachgewiesen. Die eigentliche graphitische Temperkohle ändert den bis jetzt angestellten Beobachtungen zufolge beim Härten ihre Form nicht mehr. — Besonders deutlich und in reichlichen Mengen tritt uns diese Kohlenstoffform im weissen manganarmen Roheisen entgegen, wenn dieses mehrere Tage hindurch geglüht wird. Die Bruchfläche wird körnig und lässt nicht selten die graphitische Temperkohle als färbenden Bestandtheil grau gewordener Stellen deutlich erkennen. Auch wenn eine Abminderung des Gesammtkohlenstoffgehalts

beim Glühen nicht stattgefunden hat, ist das Eisen feilbar, zäh, und häufig sogar in gewissem Grade schmiedbar geworden. Selbst beim Glühfrischen entsteht bei zu niedriger Temperatur, ungenügender Berührung zwischen dem Eisen und den sauerstoffabgebenden Glühmitteln u. a. m. oft eine beträchtliche Menge von graphitischer Temperkohle; ja, Forquignon zieht aus den Ergebnissen seiner zahlreichen Versuche den Schluss, dass stets zunächst eine Umwandlung der „gebundenen" Kohle (Härtungs- und Carbidkohle) in Temperkohle, von ihm Graphit genannt, stattfinde, ehe sie aus dem Roheisen unter der oxydirenden oder sonstigen Einwirkung austrete. Jedenfalls enthalten die meisten Stücke schmiedbaren Gusses noch graphitische Temperkohle neben Carbidkohle. — Auch im ungehärteten Stahl findet man häufig neben einem reichlichen Gehalte an Carbidkohle kleine Mengen graphitischer Temperkohle, welche auch durch anhaltendes Kochen mit starken Säuren nicht gelöst wird. — Verhältnissmässig arm an graphitischer Temperkohle pflegt dagegen auffallenderweise der rohe Cementstahl zu sein, in welchem man seiner Entstehungsweise nach gerade sehr beträchtliche Mengen dieser Kohlenstoffform vermuthen könnte. Mannesmann erwähnt allerdings (J. 1879. 134), dass er beim Erhitzen von Schmiedeeisen mit Holzkohlen in einem glühenden Tiegel binnen 25 Minuten eine 3,5 Millim. starke „Graueisenkruste" und darunter kohlenstoffarmes Weisseisen erhielt, sowie dass bei vielfachen Wiederholungen dieser Versuche unter veränderten Umständen die verschiedensten Abschattirungen von Weisseisen bis zum dunkeln Graueisen ohne Schmelzung dargestellt worden seien. Vermuthlich spielt auch hier die Temperatur eine ausschlaggebende Rolle. — 4. Graphit. Wie die Carbid- und graphitische Temperkohle ist der Graphit das Erzeugniss eines Zerfallens, einer Saigerung der im flüssigen Zustande des Eisens vorhandenen Eisenkohlenstofflegirung; während aber jene Kohlenstoffformen im erstarrten Eisen sich bilden, entsteht der Graphit nur während des Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Zustand des Eisens, und die Bedingung für sein Entstehen ist die Anwesenheit von Silicium neben einer bestimmten Menge Kohlenstoff im Eisen. Das erstarrte Eisen vermag von beiden Stoffen neben einander nur eine beschränkte Menge, weniger als das flüssige, in Lösung zu behalten; die Folge davon ist, dass, wenn letzteres mehr davon enthielt, ein Theil des Kohlenstoffs als Graphit auskrystallisirt. Daher findet sich eigentlicher Graphit nur im grauen und halbirten Roheisen, welches neben ihm sämmtliche übrigen Kohlenstoffformen enthalten kann.

Beispiele. 1. Ein Bruchstück der gehärteten Kruste eines Hartgusslaufrades wurde z. B. 108 Stunden in Holzkohlenpulver geglüht. Der Kohlenstoffgehalt betrug:

	Vor dem Glühen	Nach dem Glühen
Härtungskohle	0,85	0,27
Carbidkohle	1,23	0,00
Graphitische Temperkohle und Graphit	1,26	3,04
	3,34	3,31

Die Härtungskohle ist beim Glühen auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Menge verringert, die Carbidkohle ist vollständig verschwunden, die graphitische Temperkohle hat sich in gleichem Maasse vermehrt. Das Probestück war feilbar geworden und zeigte graue Bruchfläche.

2. Ein zur Darstellung schmiedbaren Gusses bestimmter Abguss mit weisser Bruchfläche war in Folge nicht zu ermittelnder Unregelmässigkeiten beim Glühen zwar feilbar geworden, zeigte jedoch graue Bruchfläche. Das geglühte Stück enthielt:

Härtungskohle	0,21
Carbidkohle	0,51
Graphitische Temperkohle	2,21
	2,93

Der Kohlenstoffgehalt vor dem Glühen war nicht ermittelt worden, dürfte aber kaum erheblich höher gewesen sein. Eine Bestimmung des mit der Carbidkohle verbundenen Eisengehalts (in besonderer Probe) ergab das 16,3fache vom Gewicht der Kohle. Das nämliche Stück wurde nun einem zweiten Glühen in Eisenerzen unterworfen und dann aufs neue untersucht. Der Kohlenstoffgehalt betrug jetzt:

Härtungskohle	0,05
Carbidkohle	0,67
Graphitische Temperkohle	0,91
	1,69

Die Härtungskohle hat sich demnach beim Glühen fast gänzlich in Carbidkohle umgewandelt, von der graphitischen Temperkohle ist mehr als die Hälfte verschwunden. Der Grund, weshalb die Entkohlung im Ganzen nicht so beträchtlich war, als es sonst bei Darstellung schmiedbaren Gusses der Fall zu sein pflegt, dürfte zum Theil in der ziemlich reichlichen Dickeabmessung des betreffenden Abgusses zu suchen sein; wenigstens gab die chemische Untersuchung keinen Aufschluss hierüber. Der Mangangehalt betrug 0,12 Proc., der Siliciumgehalt 0,88 Proc.

3. Schwedischer roher Cementstahl.

Härtungskohle	0,42
Carbidkohle	1,07
Graphitische Temperkohle	Null
	1,49

Das Fehlen jeder Spur von graphitischer Temperkohle sowie der ziemlich hohe Gehalt an Härtungskohle war überraschend. Eine Probe von 10 Grm. des Stahls löste sich in kochender Salzsäure klar auf, nur sehr kleine Mengen weisser Kieselsäure zurücklassend. Der Stahl hatte ganz das bekannte Aussehen des gewöhnlichen unbearbeiteten Cementstahls: grobblättrige, gelblich-weisse Bruchfläche und reichliche Blasen an der Oberfläche. Eine Bestimmung des neben der Carbidkohle zurückgebliebenen Eisengehalts ergab 15,50 Proc., also die 15fache Menge der Glühkohle.

Ueber das Kleingefüge des Eisens und die Formen des Kohlenstoffs in Eisen und in Stahl macht S. Stein[1]) Bemerkungen. Er hält die Versuche von Mannesmann (J. 1879. 134) für sehr wichtig. Für die Erzeugung dichter Güsse ist erforderlich, dass die Feuergase nicht durch die Tiegelwand zu dem geschmolzenen Stahl gelangen können. Hoher Siliciumgehalt ist für Stahl bedenklich.

1) Stahl und Eisen 1888 S. 595.

Ueber den Phosphor im Eisen hat Cheever neue Versuche angestellt (vgl. J. 1887. 255), aus denen er folgende Schlüsse zieht[1]: Im Roheisen kommt beinahe gar kein Phosphor als Phosphorsäure vor, dagegen im Stabeisen beinahe alles als solche. Bei den Stahlsorten ist der Phosphorsäuregehalt ziemlich veränderlich. Bei der Behandlung mit den Lösungsmitteln hält der Rückstand von Roheisen viel Phosphor, von Stabeisen dagegen wenig; die Rückstände halten nach der Behandlung mit Eisen- und Kupferammoniumchlorid weniger Phosphor als in den übrigen Rückständen, was Cheever der oxydirenden Wirkung dieser Reagentien zuschreibt. Stahl mit den Lösungsmitteln behandelt, gibt einen Rückstand, der etwa ebensoviel Phosphor hält, als der Rückstand nach dem Glühen im Chlorstrom, woraus Cheever schliesst, dass dieser Phosphor als Phosphorsäure vorhanden sei. Wenn Eisen mit Kupferammoniumchlorid so lange behandelt wird, bis das Kupfer in Lösung gegangen ist und dann ohne Säurezusatz filtrirt wird, so befindet sich der ganze Phosphor mit mehr oder weniger Eisenoxyd im Rückstand. Der Phosphor ist hierin zum grössten Theile als Phosphorsäure oxydirt. Cheever behauptet, dass Phosphor in drei verschiedenen Formen im Eisen vorhanden ist. Die Phosphorsäure, verbunden mit einer oder mehreren Basen, ist in verschiedener Menge in verschiedenem Eisen vorhanden; im Stahl ist sie so gebunden, dass verdünnte Säure sie nicht zu lösen vermag; bei Stabeisen wird dagegen der grösste Theil gelöst; diese Unterschiede im Verhalten mögen sowohl in den Bedingungen des Entstehens, als in der Form der Bindung ihren Grund haben. Das Eisenphosphid scheint in zwei Formen zu existiren, in einer bestimmten Verbindung als Fe_3P, wie L. Schneider sie im Roheisen nachgewiesen hat, und in einer zweiten als einfache Lösung. Roheisen hält mehr von der ersten Form, als von der letzteren, der Stahl nur gelösten Phosphor. — Nach A. M. Howe ist aber aus verschiedenen Gründen nicht gut möglich, dass Metall, besonders wenn es in Oefen mit saurem Futter dargestellt ist, Phosphorsäure halten kann, denn: 1) ist die den Stahl begleitende Schlacke beinahe phosphorfrei; 2) hält Stahl sehr wenig Schlacke, 3) ist die Schlacke so sauer, dass, falls sich Phosphorsäure darin befinden sollte, diese schnell zu Phosphor reducirt und von dem Eisen absorbirt würde. Die Vorbedingungen, die das Vorhandensein der Phosphorsäure im Puddelstahl ermöglichen, fehlen somit bei Flussstahl vollständig. Flussstahl kann stundenlang in Fluss gehalten worden, ohne dass eine Veränderung seines Phosphorgehaltes bemerkbar wäre; man muss aber voraussetzen, dass die vorhandene phosphorsäurehaltige Schlacke in dieser Zeit sich nach der Oberfläche begeben haben wird, falls man nicht annehmen will, dass chemische Kräfte der Wirkung der Verschiedenheit der specifischen Gewichte entgegenarbeitet. Obwohl er seinerzeit mit Cheever das Glühen im Chlorstrom für zweckmässig hielt, konnte er doch nicht umhin, später

1) Stahl und Eisen 1888 S. 183.

hervorzuheben, dass diese Methode, wenn nicht ganz besondere Vorsichtsmaassregeln beobachtet würden, ganz irrige Ergebnisse zu Tage fördern könnte; auch sind die Ergebnisse aus Cheever's Arbeit nicht derart, dass sie die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Phosphorsäure im Flussstahl unzweideutig darlegten. Denn 1) ist aus Cheever's Aufstellung ersichtlich, dass Phosphorsäure in dem entkohlten Metall in geringerer Menge vorhanden ist, als in dem zurückgekohlten; der Zusatz aber von Kohlungsmetall muss sehr energisch reducirend wirken; infolgedessen musste mehr Phosphorsäure in dem entkohlten, als in dem zurückgekohlten Flussstahl sein; 2) im Stabeisen scheint fast aller Phosphor als Phosphorsäure vorhanden zu sein, was gewichtige Zweifel an der Richtigkeit dieses Ergebnisses entstehen lässt; 3) die Ergebnisse aus der Behandlung des Eisens mit Lösungsmitteln stehen im Widerspruche zu denen aus der Behandlung desselben mit Chlor; die Lösungsmittel zeigen an, dass Phosphor in entkohltem Stahl und Bessemerstahl hauptsächlich als Phosphorsäure vorkommt; die Chlorbehandlung liefert ein entgegengesetztes Ergebniss. Weiter folgt aus der Behandlung mit Lösungsmitteln, dass im Roheisen viel Phosphor als Phosphorsäure vorkommt; das Chlorverfahren ergibt dagegen nur Spuren. Dies genügt, um die Unzuverlässigkeit der mit den Lösungsmitteln erzielten Ergebnisse darzulegen; denn wenn auch das Chlorverfahren durch experimentelle Fehler Phosphor als Phosphorsäure erscheinen lassen kann, so ist das Umgekehrte doch nicht gut denkbar. Er schlägt vor, vollkommen sauerstofffreies Eisen von der Zusammensetzung des gewöhnlichen Stahles herzustellen und dieses sowohl als den Stahl mit Chlor zu behandeln. Die hierbei erzielten Ergebnisse würden einwandfreie Schlüsse ermöglichen.

II. *Schlacken, deren Bildung und Verwerthung.*

Die Untersuchung der basischen Schlacken bespricht ausführlich M. A. v. Reis[1]). Das von Klein (J. 1886. 311) und Jensch[2]) beobachtete Eisenphosphoret konnte Reis ebensowenig finden als Thilo (J. 1887. 289). Aufschliessungsverfahren, welche die Gesammtmenge des Phosphors in der Schlacke berücksichtigen, sind angegeben:

1. Nach Klein (J. 1886. 311) wird 1 Th. Schlacke mit 3 Th. eines Gemisches von 1 Th. Kaliumchlorat und 4 Th. Natriumcarbonat geschmolzen; die Schmelze wird mit Salzsäure in Lösung gebracht, zur Trockne eingedampft und die Kieselsäure abfiltrirt. Mittels dieser Methode wird vorhandenes Eisenphosphoret sicher zu Phosphorsäure oxydirt. — 2. Behandlung der Schlacke mit Königswasser von Kos-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 354.
2) J. 1886. 41; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1886 S. 3096; Chem. Industrie 1887 S. 507.

mann (J. 1886. 39). Die Probe wird mit Königswasser unter häufigem Ersatz der Salpetersäure auf 100° erwärmt und darauf die Kieselsäure abgeschieden. — Dieses Verfahren wird ebenfalls eine vollkommene Oxydation des Phosphors ergeben, vorausgesetzt, dass lange genug mit Königswasser erwärmt wird; denn nach Klein ist die für die Oxydation der verschiedenen phosphorethaltigen Schlacken nöthige Zeit von verschiedener Dauer. Man läuft deshalb leicht Gefahr, zu kurze Zeit zu erwärmen und in Folge dessen zu wenig Phosphor zu finden. — 3. Aufschliessen mit Salpetersäure. Jensch gibt Resultate seiner Behandlung der Schlacke mit Salpetersäure an, die mit denen der Schmelzmethode übereinstimmen; jedenfalls muss, wie bei der Königswassermethode, eine mehrstündige Erwärmung bei 100° stattfinden. — Reis erwärmte 10 Grm. Schlacke 4 Stunden lang mit 50 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., wonach die Kieselsäure ausgeschieden wurde. — 4. Aufschliessen mit Königswasser und Schwefelsäure von Brunnemann (J. 1887. 288). 10 Grm. Schlacke werden mit 30 Kubikcentim. Wasser angerührt, dann mit 80 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure und 50 Kubikcentim. conc. Salpetersäure erwärmt; hierzu werden 10 Kubikcentim. conc. Schwefelsäure gefügt und $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Die Flüssigkeit wird dann in einen heisses Wasser haltenden Literkolben gespült, der Kolben mit heissem Wasser nahezu gefüllt und umgeschüttelt, wobei sich aller Gyps löst. Nach der Abkühlung und Auffüllung wird ein Theil der Flüssigkeit zur Entfernung der Kieselsäure eingedampft. Dieses Verfahren gibt mit der Schmelzmethode übereinstimmende Resultate; es muss aber beim Kochen gut aufgepasst und das Glas häufig geschwenkt werden, da sonst durch Absetzung von Gyps heftige Stösse entstehen, die ein Zerspringen des Glases oder Verspritzen der Flüssigkeit verursachen.

Bei den folgenden Verfahren sind die Lösungsmittel ohne oxydirende Wirkung. — 5. Aufschliessen mit Salzsäure von Klein (J. 1886. 311). 10 Grm. Schlacke werden mit 150 Kubikcentim. Salzsäure von 1,10 spec. Gew. 60 bis 70 Minuten lang in einem Kolben lebhaft gekocht, die Kieselsäure abgeschieden und das Filtrat auf 0,5 Liter gebracht. Dieses sowohl als auch die folgenden Verfahren berücksichtigen nur die vorhandene Phosphorsäure. — 6. Aufschliessen mit Salzsäure. Thilo (J. 1887. 289) und Kennepohl (Chemztg. 1887. 1089) zeigen, dass das Ausscheiden der Kieselsäure überflüssig ist. Die Molybdänverbindungen der Kieselsäure scheiden sich nur in sehr geringer Menge mit denen der Phosphorsäure aus, sind in reinem, sowie in salpetersäurehaltigem Wasser leicht löslich und lassen sich deshalb beim Auswaschen leicht entfernen; der Magnesianiederschlag ist kieselsäurefrei. 10 Grm. Schlacke werden zur vollständigen Vertheilung der Schlacke mit 100 Kubikcentim. Wasser angerührt, dann unter Zusatz von 50 Kubikcentim. Salzsäure von 1,2 spec. Gew. 5 Minuten lang gekocht, auf 500 Kubikcentim. aufgefüllt, davon eine beliebige Menge mit Molybdän gefällt und der gelbe Niederschlag mit 5proc. Salpetersäure ausge-

waschen. — 7. Nach Vogel (J. 1887. 291) wird 0,5 Grm. Schlacke mit 50 Kubikcentim. Salzsäure von 1,03 spec. Gew. einige Male umgerührt und dann durch 24 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wird hierauf filtrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft, auf 110° erhitzt, mit heissem Wasser und Salpetersäure aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Molybdän gefällt. — 8. Aufschliessen mit Flusssäure. A. Müller hob in der Naturforscherversammlung zu Berlin 1886 hervor, dass die grosse Kieselsäuremenge die Bestimmung der Phosphorsäure in der Schlacke erschwere, indem dieselbe leicht Verbindungen mit der Kieselsäure eingehe. Er schlug vor, die Schlacke zuerst mit Flusssäure zu behandeln, um so die Kieselsäure zu entfernen. Um die Anwendbarkeit des Vorschlages zu erproben, behandelte Verf. in einer Platinschale 10 Grm. Schlacke mit 25 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure; nach Lösung der Schlacke wurde ebenso viel concentrirte Flusssäure zugefügt und die Schale bei schwacher Erwärmung so lange stehen gelassen, bis der Inhalt dickflüssig geworden. Derselbe wurde dann mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und auf 0,5 Liter verdünnt. — 9. Aufschliessen mit verdünnter Schwefelsäure. Mohr (J. 1887. 290) bedient sich zur Aufschliessung der Schlacke verdünnter Schwefelsäure. 2 Grm. Schlacke werden in einem Mörser mit 2proc. Schwefelsäure zerrieben und in einen 100-Kubikcentim.-Kolben gespült; die Flüssigkeit wird unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang digerirt, wonach die Zersetzung beendet sein soll. Es gelang Reis aber nicht, mit so verdünnter Säure eine vollkommene Zersetzung der Schlacke zu erzielen; Verf. musste eine bedeutend stärkere unter Zuhülfenahme von Wärme benutzen. 10 Grm. Schlacke wurden mit 150 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,10 spec. Gew. 15 Minuten lang gekocht, wobei eine vollkommene Aufschliessung stattfand. — 10. Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure. Ende schlug auf der Naturforscherversammlung 1887 vor, die Schlacke mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, damit die Kieselsäure sofort unlöslich würde. G. Loges[1]) führt dies folgendermaassen aus: 10 Grm. Schlacke werden mit 50 Kubikcentim. Schwefelsäure (1:3) erwärmt, dann 25 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure zugefügt und so lange erhitzt, bis weisse Dämpfe auftreten. Nach dem Erkalten wird auf 500 Kubikcentim. aufgefüllt und filtrirt.

Um diese 10 Aufschliessungsverfahren mit einander zu vergleichen, hat Reis für jedes zwei Lösungen hergestellt und in diesen mittels Doppelanalyse die Phosphorsäure bestimmt. Die Concentration der Lösungen war so gewählt, dass 100 Kubikcentim. Lösung 2 Grm. Schlacke entsprach. Zur Fällung wurden 32 Kubikcentim. mit Molybdän- und Magnesiamischung gefällt; die erhaltenen Centigrm. des Pyrophosphats geben dann direkt den Procentsatz der Phosphorsäure. Die

---

1) J. 1887. 291; Repert. d. analyt. Chemie 1887 S. 2 u. 85.

Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst; die römischen Ziffern bezeichnen die unter diesen beschriebenen Methoden.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
A 1	15,98	16,05	15,97	15,98	16,00	16,08	16,05	15,96	16,02	15,95
2	16,04	16,06	16,02	16,00	15,98	16,06	16,02	16,02	15,96	16,00
B 1	16,07	16,01	16,00	16,02	15,97	16,07	16,07	16,04	15,93	15,96
2	16,02	16,07	15,75	15,97	16,04	16,04	16,01	16,08	16,01	15,96

Darnach ist es im Allgemeinen gleichgültig, ob man mit oder ohne Zuhülfenahme von Oxydationsmitteln die Schlacke in Lösung bringt, sowie ob man die Kieselsäure vorher ausscheidet oder sie in Lösung lässt. Freilich wäre in dem Falle, dass der Phosphor in anderer Form als der der Phosphorsäure aufträte, die Anwendung von oxydirenden Mitteln geboten; dieser Fall kann aber nach dem vorher Gesagten ausser Betracht bleiben. Es folgt hieraus, dass die einfachste Aufschliessungsart, die Auflösung in Salzsäure ohne Ausscheidung der Kieselsäure, für alle Fälle der Praxis vollkommen ausreicht. — Bei den folgenden Versuchen sind die Proben, wenn nicht anders ausdrücklich erwähnt, nach diesem Verfahren behandelt worden. Dasselbe übertrifft auch in der That alle übrigen an Einfachheit; abgesehen von dem Zeitverlust, der durch Ausscheiden der Kieselsäure entsteht, ist eine mehrstündige Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln nothwendig. — Wird aber aus irgend einem Grunde die Ausscheidung der Kieselsäure nöthig, so zeichnet sich die Aufschliessung mit concentrirter Schwefelsäure vor allen anderen Verfahren durch Einfachheit und Schnelligkeit aus. Eine Abart dieser Methode, welche in einer halben Stunde sowohl die Schlacke auflöst als die Kieselsäure ausscheidet, wird Verf. in der Folge anführen.

Zur Bestimmung der durch irgend eine der angegebenen Verfahren in Lösung gebrachten Phosphorsäure sind verschiedene Verfahren in Anwendung gebracht; sie lassen sich in zwei Hauptgruppen scheiden: entweder wird die Phosphorsäure mit Molybdän gefällt, oder sie wird direkt mit Magnesiamischung niedergeschlagen. Die Molybdänmethode wird auch wieder auf verschiedene Arten ausgeführt, indem der Niederschlag in den Magnesianiederschlag übergeführt oder direkt zur Bestimmung der Phosphorsäure verwandt wird. — A. Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. Die Flüssigkeit wird mit so viel ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung (1100 Grm. NH_4NO_3 + 1000 Grm. Wasser + 300 Kubikcentim. Ammoniak von 0,91) versetzt, dass die Endflüssigkeit 15 bis 20 Proc. Ammoniumnitrat hält. Entsteht durch Ammoniak ein Niederschlag, so wird derselbe durch Salpetersäure in geringem Ueberschuss gelöst. Die Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und mit soviel Molybdänlösung (150 Grm. Ammoniummolybdat auf 1 Liter haltend) versetzt, dass auf

0,1 Grm. Phosphorsäure 70 bis 80 Kubikcentim. kommen. Bei Anwendung von 10 Grm. Schlacke in 500 Kubikcentim. und 32 Kubikcentim. Flüssigkeit sind 50 Kubikcentim. Ammoniumnitrat und 75 Kubikcentim. Ammoniummolybdat ausreichend. Die heisse Flüssigkeit bleibt 10 bis 15 Minuten bei 70 bis 80° stehen und dann ungefähr ebenso lange zum Abkühlen; der Niederschlag wird in bekannter Weise ausgewaschen, gelöst und mit 20 Kubikcentim. Magnesiamischung bei tropfenweisem Zusatz gefällt; nach zweistündigem Stehen wird filtrirt, ausgewaschen, zuletzt mit Alkohol, um das Trocknen des Niederschlages zu beschleunigen, und dann in einem Porzellantiegel geglüht. — Bei diesem Verfahren ist das Hauptaugenmerk auf Erzielen eines vollkommen weiss gebrannten Pyrophosphates zu richten; bei grösseren Mengen hat dies seine Schwierigkeit; der Glührückstand ist oft inwendig schwarz, wenn derselbe auch äusserlich weiss erscheint. Um einen gänzlich weiss gebrannten Glührückstand zu erzielen, wird der Tiegel mit dem trockenen Niederschlag erst vor der Muffel erhitzt bis zur vollständigen Verkohlung des Filters und dann in der hell rothglühenden Muffel eine Stunde lang geglüht. Je stärker die Hitze, je sicherer erreicht man seinen Zweck. Die Porzellantiegel müssen vor dem Glühen tarirt sein, da bei der starken Hitze die Emaille von dem Pyrophosphat leicht angegriffen wird. Das durch dieses Verfahren erhaltene Pyrophosphat ist jedoch nie ganz rein weiss, sondern hat immer einen Stich ins Gelbliche, die Folge von kleinen Verunreinigungen, verursacht durch Spuren von Molybdän- und Vanadinsäure. Auch bleibt beim Lösen des Pyrophosphats ein kleiner Rückstand; die verschiedenen Verunreinigungen betragen aber niemals mehr als 0,5 Proc. der Phosphorsäure, sodass durch Auflösen des Pyrophosphats, Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Wiederfällen die Differenz nie 0,1 Proc. Phosphorsäure erreicht. — B. Bestimmung als phosphormolybdänsaures Ammon. Die mit Salpetersäure oxydirte Phosphatlösung wird mit soviel Ammoniumnitratlösung versetzt, dass die Endlösung 20 bis 25 Proc. Ammoniumnitrat hält, dann auf 90° erhitzt, mit Molybdän gefällt und stehen gelassen, bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat. Der Niederschlag wird viermal mit Ammoniumnitrat, zweimal mit Salpetersäurewasser, dreimal mit reinem Wasser, zweimal mit Alkohol und einmal mit Aether ausgewaschen; dann wird er bei 100 bis 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet. — Diese Methode verlangt etwa dreistündiges Trocknen und bei genauen Analysen zweimaliges Wägen, sodass sie kaum schneller ausführbar ist, als Methode A. Eine Fehlerquelle liegt in der mehr oder weniger starken Reduction, welche die Molybdänsäure in Berührung mit dem Filtrirpapier erleidet. Gehalt an Phosphorsäure 3,794 Proc. — C. Bestimmung als phosphormolybdänsaures Molybdänoxyd nach Meineke (J. 1886. 28). Die Phosphorsäurelösung wird mit 100 Kubikcentim. Wasser, 100 Kubikcentim. Ammoniak von 0,92 spec. Gew. und 100 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. versetzt. Die heisse Flüssigkeit wird soweit

abgekühlt (auf etwa 48°), dass dieselbe nach dem Fällen mit Molybdän eine Temperatur von 40 bis 42° besitzt. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt, wird filtrirt, hierauf mit Ammoniumnitrat, die letzten paar Male mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag vom Filter getrennt, dieses bei niederer Temperatur in einer Platinschale verbrannt, der Niederschlag zugefügt und mittels eines Iserlohner Brenners unter fortwährendem Umrühren auf 400 bis 500° erhitzt, bis Alles eine dunkelblaugrüne Farbe angenommen hat. Der Rückstand hält 4,018 Proc. Phosphorsäure. Dieses Verfahren gibt genauere Resultate, als das unter B angeführte, ist auch bedeutend schneller ausführbar; bei einer grösseren Anzahl Proben aber ist es etwas beschwerlich, da jede Probe bei dem 5 bis 6 Minuten dauernden Glühen stetig umgerührt werden muss. — D. Kalimolybdatmethode von Korschelt. Es genügt, hier auf diese Methode hingewiesen zu haben, da sie als unzuverlässig nicht mehr benutzt wird. — E. Titriren der Molybdänsäure mit Ammoniak von Thilo (J. 1887. 289). Die Flüssigkeit wird wie gewöhnlich mit ammoniakalischem Ammoniumnitrat und Salpetersäure versetzt, auf 70° erwärmt, mit Molybdän gefällt, nach 5 Minuten langem Stehen bei dieser Temperatur filtrirt und mit 20proc. Ammoniumnitrat bis zu neutraler Reaction ausgewaschen. Der Niederschlag sammt Filter wird in eine Porzellanschale gebracht und soviel titrirtes Ammoniak hinzugefügt, bis der Niederschlag sich beim Umrühren zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Nach Zusatz von Lackmus wird der Ueberschuss von Ammoniak mit Säure zurücktitrirt. Den Titer der Ammoniakflüssigkeit stellt Thilo mit Natriumphosphat; es ist aber jedenfalls besser, hierzu ein Schlackenmehl, dessen Phosphorsäuregehalt gewichtsanalytisch genau bestimmt wurde, zu verwenden. — Dieses Verfahren ist für alle Fälle, bei denen es sich nicht um sehr grosse Genauigkeit handelt, allen anderen wegen seiner schnellen und bequemen Ausführbarkeit vorzuziehen. Thilo (J. 1887. 289) hat die verschiedenen Einwände, die gegen sein Verfahren erhoben worden sind, widerlegt. Der Salzsäuregehalt der Schlackenlösung ist vollständig ohne Bedeutung; der Molybdänniederschlag hält sich sehr constant, wenn man nur dieselben Bedingungen innehält, was keine Schwierigkeiten hat. Die Ausführung des Titrirens bietet anfangs die meisten Schwierigkeiten, da der Umschlag des Indicators nur ganz allmählich erfolgt; als solcher ist nur Lackmus und Azolithmin zu verwenden; Versuche mit anderen Indicatoren blieben erfolglos. Dem Azolithmin ist unbedingter Vorzug zu geben, da dasselbe die Herstellung einer Flüssigkeit von gleichbleibender Farbentiefe ermöglicht; zu den Versuchen hat Reis 1proc. Lösung benutzt. Die Farbenveränderungen beim Titriren verlaufen in folgender Weise: Fügt man Säure zu der mit Ammoniak übersättigten, mit Azolithmin gefärbten Flüssigkeit, so wird bei einem bestimmten Punkte die erste Schattirung roth sichtbar; nach weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit immer mehr roth; bei weiteren Zu-

sätzen von Säure wird die Flüssigkeit schliesslich ohne merkliche Uebergänge ganz roth. Bei der Titrirung, die am zweckmässigsten in Porzellanschalen vorgenommen wird, hat man darauf zu achten, dass die Farbentiefe möglichst gleichmässig ist; zu diesem Zwecke benutzt man immer dieselben Flüssigkeitsmengen und setzt dieselbe Menge Indicatorlösung zu. Reis brachte nach dem Zusatz von Ammoniak die Flüssigkeit durch Beigiessen von Wasser auf ungefähr 100 Kubikcentim. und fügte dazu 1 Kubikcentim. der 1proc. Azolithminlösung. Zum Titriren benutzt man eine Flüssigkeit, welche ungefähr 7 Grm. Ammoniak im Liter hält. Von der Schlackenlösung nimmt man nur eine 0,25 Grm. entsprechende Menge, da grössere Mengen des Molybdänniederschlages leicht Säure zurückhalten. — F. Titriren der Molybdänsäure mittels Bleiacetat von Schindler[1]). Die oxydirte Phosphatlösung, 0,5 Grm. Schlacke entsprechend, wird mit soviel 75proc. Ammoniumnitratlösung versetzt, dass die Endlösung 25 Proc. Ammoniumnitrat hält. Dann werden 100 Kubikcentim. einer gewöhnlichen Molybdänlösung, welche ausserdem 15 Grm. Citronensäure im Liter hält, zugefügt; die Flüssigkeit wird nunmehr im Wasserbad auf 55° gebracht und dann ohne weitere Erwärmung 10 Minuten lang zum Klären hingestellt. Der Niederschlag wird wie gewöhnlich ausgewaschen, mit Ammoniak aufgelöst, in einen Viertelliterkolben gebracht, mit 20 Kubikcentim. Magnesiamischung versetzt, bis zur Marke aufgefüllt und kräftig umgeschüttelt. Die Flüssigkeit wird nun durch ein trockenes Filter gegossen und vom Filtrat 50 Kubikcentim., 0,1 Grm. Schlacke entsprechend, zum Titriren benutzt; zu diesem Zwecke werden letztere mit Essigsäure schwach angesäuert und mit kochendem Wasser auf ungefähr 300 Kubikcentim. gebracht. Zu der heissen Flüssigkeit lässt man nun soviel Bleilösung zufliessen, dass etwa 0,5 bis 1 Kubikcentim. davon im Ueberschuss ist; dieser wird mit Molybdänlösung zurücktitrirt. Die Titerflüssigkeiten bestehen aus einer Lösung von Bleiacetat (50 Grm. mit 5 Kubikcentim. Eisessig im Liter) und einer Lösung von Ammoniummolybdat, etwa 25 Grm. im Liter; als Indicator dient eine verdünnte farblose Gerbsäurelösung, welche tropfenweise auf einen Porzellanteller vertheilt wird (Tüpfelprobe). Die Molybdänsäure gibt mit der Gerbsäure eine orangefarbene Flüssigkeit von starker Färbekraft; das Bleiacetat wird gestellt durch ganz reines Ammoniummolybdat. Die Reaction verläuft sehr glatt und man erhält leicht auf 0,05 Kubikcentim. übereinstimmende Resultate.

Dieses Verfahren gibt sehr gute Ergebnisse, ist etwas genauer als die Methode E, jedoch umständlicher als diese und überdies Tüpfelmethode, was nicht nach Jedermanns Geschmack sein wird. — Es sei noch auf einige andere Methoden kurz hingewiesen, welche ebenfalls auf dem Bestimmen der Molybdänsäure beruhen: 1. Die Reduction der Molybdänsäure mit Zink (J. 1886. 26) und Titriren des Reductionsproduktes mit Kaliumpermanganat; 2. Reduction der Molybdänsäure mit Zinnchlorür,

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 143.

Wegnahme des Ueberschusses mit Quecksilberchlorid und Titriren mit Permanganat (J. 1887. 259), beide von Reis; 3. Reduction der Molybdänsäure mit Zinnchlorür, Wegnahme des Ueberschusses mit Quecksilberchlorid, Wiederoxydiren mit einem Ueberschuss von Kaliumbichromat, Zusatz von Eisenchlorür und Schlusstitriren mit Bichromat von E. Campbell. — Diese drei Verfahren sind mehr oder weniger umständlich, und obwohl auch sie gute Resultate liefern, so ist doch den vorhergehenden der Vorzug zu geben. — G. Bestimmung des Ammoniak des Molybdänniederschlages von Isbert und Stutzer[1]). Die Fällung geschieht bei 70°; die Flüssigkeit wird 15 bis 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser ausgewaschen. Filter sammt Niederschlag wird in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Natronlauge gekocht, das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytwasser zurücktitrirt. Das Verhältniss N zu P_2O_5 ist 1 : 1,6535. — Dieses Verfahren scheint nicht besonders empfehlenswerth, da es sich auf die Constanz des Ammoniakgehaltes des gelben Niederschlages aufbaut. Diese zugegeben, ist es doch kaum zu vermeiden, dass beim Auswaschen von grösseren Mengen des Niederschlages etwas Ammoniaksalz haften bleibt, und da je 1 Grm. Stickstoff mehr als 1,5 Th. P_2O_5 entspricht, so sind bei diesem Verfahren grössere Fehler kaum zu vermeiden. Versuche mit der Phosphorsäurelösung ergaben einen Verbrauch von 43,0 bis 44,3 Kubikcentim. Schwefelsäure, was in diesem Falle einem Gehalte von 15,86 bis 16,34 Proc. Phosphorsäure entspricht, somit ein Fehler, der erheblich über das Maass des Zulässigen hinausgeht. — K. Urantitrirmethode nach C. Mallot (J. 1887. 288). Diese Abänderung der Urantitration beruht auf der Eigenschaft des Uranoxyds, mit dem Farbstoff der Cochenille in neutraler oder schwachsaurer Lösung einen grünen Lack zu bilden. Ist Phosphorsäure vorhanden, so wird diese zuerst vom Uran niedergeschlagen, und erst nachdem sämmtliche Phosphorsäure gefallen ist, verwandelt sich die rosa Farbe der Cochenille in die blaugrüne des Lackes. Die Ausführung der Titration geht in folgender Weise vor sich: Die Magnesianiederschläge werden mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst und das Filter mit schwacher Säure ausgewaschen; zum Filtrat fügt man 0,5 Kubikcentim. Cochenillelösung, erhalten durch Behandlung von 1 Grm. Cochenille mit 100 Kubikcentim. siedendem Wasser, und versetzt die Lösung bis zur Violettfärbung mit Ammoniak. Der Ueberschuss wird dann durch vorsichtiges Zufügen von Essigsäure weggenommen, so dass die Flüssigkeit nur ganz schwach sauer erscheint; hierauf werden 100 Kubikcentim. Wasser zugefügt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Zu der heissen Flüssigkeit lässt man Uranacetat einfliessen, bis die Rosafarbe der Lösung einen grauen Ton annimmt, erhitzt nochmals zum Sieden und titrirt fertig. Der Farbenübergang ist bei etwas Uebung sehr leicht und scharf zu erkennen;

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 583.

es kommt aber besonders auf den richtigen Zusatz von Cochenillemischung an, da sowohl zu viel als zu wenig die Empfindlichkeit der Farbenreaction beeinträchtigt. Die Resultate stimmten für gewöhnlich scharf überein; die grösste Differenz betrug 0,1 Kubikcentim. Zur Titerstellung wurde eine Phosphorsäurelösung gebraucht, welche in 1 Kubikcentim. 0,0325 Grm. Magnesiumpyrophosphat entsprach. — I. Titriren der Phosphorsäure mit Uran nach C. Mohr (J. 1887. 290). Die schwefelsaure Auflösung von 0,2 Grm. Schlacke wird mit 20 bis 25 Kubikcentim. einer 1proc. Ferricyankaliumlösung versetzt, so dass alles Eisen sich ausscheidet, dann 1 Grm. Natriumacetat zugefügt und mit Uran titrirt. Die Ungenauigkeit der Uranmethode wird hier durch die Schwierigkeit erhöht, die braune Farbe des Urans neben der blauen des Eisens zu erkennen. Die von Mohr angeführten Zahlen sprechen auch nicht zu Gunsten der Methode. — L. Direkte Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiamischung unter Zusatz von Citronensäure. Die Verwendung der Citronensäure bei der Fällung der Phosphorsäure ist häufig angeregt worden. J. Laubheimer hat (1885) zuerst dieses Verfahren für Thomasschlacke in Anwendung gebracht. Die kieselsäurefreie Schlackenlösung, 0,1 bis 0,2 Grm. Phosphorsäure haltend, wird mit 20 Kubikcentim. Citronensäurelösung (500 Grm. Citronensäure in 1 Liter) und 50 Kubikcentim. Ammoniak von 0,92 versetzt; da hierbei eine Erwärmung eintritt, muss die Flüssigkeit abgekühlt werden. Nach der Abkühlung werden 20 Kubikcentim. Magnesiamischung zugefügt und so lange mit einem Glasstab umgerührt, bis die Flüssigkeit durch den ausgeschiedenen Niederschlag undurchsichtig geworden ist. Müller gab auf der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden dasselbe Verfahren mit einigen Abänderungen an. Die Schlacke wird im Dampfbad 2 Stunden lang mit Salzsäure behandelt, wobei sich die Kieselsäure ausscheidet. Von der Lösung wird eine 1 Grm. entsprechende Menge mit 20 Kubikcentim. der Citronensäurelösung versetzt; nunmehr wird mit Ammoniak neutralisirt, so dass nur ein geringer Ueberschuss bleibt. Nach dem Erkalten werden 25 Kubikcentim. Magnesiamischung zugefügt und umgerührt, dann wird mehr Ammoniak zugesetzt und nochmals umgerührt. Diese Art des Zusetzens von Ammoniak soll die Bildung von Kalkphosphat verhindern; erst kürzlich ist von J. H. Vogel[1]) dieses Verfahren etwas abgeändert worden. Die Schlacke wird durch halbstündiges Erhitzen mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew. gelöst und der grösste Theil der Kieselsäure ausgeschieden, eine 0,5 Grm. entsprechende Flüssigkeitsmenge wird mit 10 Kubikcentim. Citronensäurelösung versetzt und mit 10proc. Ammoniak annähernd neutralisirt, dann 20 Kubikcentim. Magnesiamischung zugefügt, 2 Minuten lang umgerührt, 12 Kubikcentim. Ammoniak von 0,92 spec. Gew. zugesetzt und nochmals 1 Minute gerührt. — Es gelang Reis nicht, trotzdem er genau nach Vogel's Angaben arbeitete, mit diesem

1) Chem. Industrie 1888 S. 85.

Verfahren ordentliche Resultate zu erlangen; dieselben fielen immer um 0,2 bis 0,8 Proc. zu hoch aus. Die Untersuchung der Pyrophosphate ergab, dass diese hauptsächlich durch Kieselsäure, Kalk und Eisen verunreinigt waren; so fand er in 10 vereinigten Pyrophosphaten 0,0180 Grm. Kieselsäure, 0,0340 Grm. Kalk und 0,070 Grm. Eisenoxyd. Ein weiterer Uebelstand bestand in der äusserst schweren Filtrirbarkeit der Flüssigkeit, so dass 3 und häufig selbst 4 Stunden nöthig waren, um den Niederschlag abzufiltriren und auszuwaschen; hierdurch wurde natürlich ein Gewinn des Verfahrens, die Zeitersparniss, hinfällig. Als Haupthinderniss einer erfolgreichen Handhabung des Verfahrens erschien die unvollständige Ausscheidung der Kieselsäure; denn das Erhitzen der Schlacke allein mit Salzsäure hat nicht die vollständige Ausscheidung der Kieselsäure zur Folge. Wollte man aber die Lösung zur Trockne eindampfen und so die Kieselsäure abscheiden, so verlöre man hierdurch mehr Zeit, als man durch die direkte Fällung gewinnen würde. Hier war deshalb die Aufschliessungsmethode mit concentrirter Schwefelsäure angebracht (Methode X), wie sie Loges angibt. Hierbei ist zu beachten, dass das Schlackenmehl so fein gepulvert sein muss, dass dasselbe ganz durch das 0,20-Millim.-Sieb fällt; denn benutzt man das Handelsmehl, so werden die gröberen Theile durch Calciumsulfat umkleidet und entgehen dem Angriff der Säure. — Um das Feinreiben des Mehles zu umgehen, kann man mit Erfolg folgendermaassen verfahren: 10 Grm. Mehl werden in einer Schale mit etwas Wasser angerührt, dann bedeckt, mit 50 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure einige Minuten unter einem gut ziehenden Abzuge gekocht, dann die Flamme entfernt und 50 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure vorsichtig zugefügt. Die Flüssigkeit wird nun so lange erhitzt, bis weisse Dämpfe sich zu bilden anfangen. Die ganze Behandlung dauert kaum 30 Minuten; bei gut zugedeckter Schale hat man durch Verspritzen keine Verluste zu befürchten. Nachdem die Schale etwa 15 Minuten sich abgekühlt hat, werden 100 Kubikcentim. Wasser zugefügt und so lange unter stetem Umrühren gekocht, bis die Flüssigkeit rein grün erscheint, d. h. bis die Eisensalze sich in Lösung befinden; hat man zu stark erhitzt, so scheidet sich ein rothes phosphorsäurehaltiges Eisensalz aus, das durch blosses Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder löst; man erleidet dann Verlust an Phosphorsäure. Die aufgekochte Flüssigkeit wird nun in einen Halbliterkolben gespült, abgekühlt und aufgefüllt. Bei der Auffüllung hat man aber Rücksicht auf das ausgeschiedene Calciumsulfat und auf die Kieselsäure zu nehmen; bei Anwendung von 10 Grm. Schlacke haben diese ein Volumen von etwa 4 Kubikcentim.; man hat deshalb noch 4 Kubikcentim. über die Marke zuzufügen. Von der filtrirten Flüssigkeit werden nun 32 Kubikcentim. mit 10 Kubikcentim. Citronensäurelösung und 25 Kubikcentim. Ammoniak von 0,92 spec. Gew. versetzt; nach der Abkühlung werden 25 Kubikcentim. Magnesiamischung zugefügt und umgerührt. Sollte beim Umrühren nicht sofort eine Trübung entstehen, so ist die Flüssigkeit noch zu sauer; in diesem Falle

wird vorsichtig etwas Ammoniak zugefügt. Uebrigens ist es leicht, den richtigen Punkt zu treffen; die Flüssigkeit nimmt, ursprünglich grün, nahe der Neutralisation eine braune Färbung an, welche bei einem geringen Ueberschuss von Ammoniak wieder in Grün übergeht. Ist der Punkt richtig getroffen, so entsteht ein Niederschlag sofort beim Umrühren. Nach einem weiteren Zusatz von 20 Kubikcentim. Ammoniak wird nochmals etwa 1 Minute lang umgerührt; der Niederschlag setzt sich sehr schnell ab; sobald sich eine klare Schicht gebildet hat, — ein Zeichen, dass die Bildung des Phosphats vollendet ist, was gewöhnlich nach 10 Minuten der Fall ist, — kann abfiltrirt werden. Es tritt niemals eine Nachfällung in dem Filtrat ein. — Dieses Verfahren ermöglicht die Ausführung einer Doppelanalyse in $2^1/_2$ Stunden: Wägen und Lösen 30 Minuten, Abkühlen und Aufkochen 15 Minuten, Auffüllen, Abkühlen, Filtriren und Auspipettiren 20 Minuten, Fällen und Absetzen 15 Minuten, Abfiltriren 20 Minuten, Trocknen 15 Minuten, Glühen 20 Minuten, Abkühlen und Wägen 20 Minuten = $2^1/_2$ Stunden. — M. Nach den Angaben von Werenskjold, die mit früheren Erfahrungen übereinstimmen, ist die Gegenwart von Citronensäure ohne Einfluss auf die Fällbarkeit der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure. Auf Grund dieses hatte Reis versucht, die Citronensäure zur Hervorbringung von Molybdänniederschlägen von constanter Zusammensetzung zu benutzen. Setzt man Citronensäure, etwa 20 Proc., zu einer Molybdänlösung, so kann man dieselbe zum Kochen erhitzen und auf weniger als $^1/_4$ ihres Volumens eindampfen, ehe sich dabei Molybdänsäure ausscheidet. Es war deshalb vorauszusehen, dass eine mit genügender Menge Citronensäure versetzte Molybdänlösung Phosphorniederschläge von sehr constanter Zusammensetzung erzeugen würde, da die Gefahr des Ausscheidens von überschüssiger Molybdänsäure beseitigt war. Versetzt man eine Lösung von Natriumphosphat mit einer Auflösung von gleichen Theilen Ammoniummolybdat und Citronensäure, so färbt sich die Flüssigkeit tief gelb; es bildet sich hierdurch aber kein Niederschlag, selbst nicht beim Erhitzen; die Citronensäure hält das phosphormolybdänsaure Ammonium gelöst. Werden nun aber zu der heissen Flüssigkeit genügende Mengen Salpetersäure gefügt, so fällt die gesammte Phosphorsäuremenge heraus. Auch in einer mit Salpetersäure versetzten Phosphorsäurelösung gibt die Citronenmolybdänsäurelösung keinen oder nur geringen Niederschlag; erst in der Siedehitze erfolgt die vollständige Ausscheidung. Die zu den Versuchen benutzte Molybdänsäurelösung wurde folgendermaassen zubereitet: 300 Grm. Ammoniummolybdat wurden zu 1 Liter gelöst und mit 0,5 Liter 50proc. Citronensäurelösung versetzt. Die Flüssigkeit wurde dann nahe zum Sieden erhitzt, 0,5 Liter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zugefügt und das Ganze aufgekocht. Hierbei scheidet sich etwa vorhandene Phosphorsäure vollständig aus, und die Flüssigkeit erscheint in Folge theilweiser Reduction grünlich gefärbt; mit 1 bis 2 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd wird die Farbe wieder in Hochgelb übergeführt. Diese Flüssigkeit scheidet auch bei andauerndem Kochen

nicht das Geringste aus. Zu den Versuchen wurde eine Lösung von Natriumphosphat mit Zusatz von Eisenchlorid, Calciumchlorid und Salzsäure im ungefähren Verhältnisse wie in der Auflösung des Schlackenmehls verwendet. 10 Kubikcentim. dieser Lösung, welche 0,1595 Grm. Pyrophosphat = 0,1020 Grm. Phosphorsäure entsprach, wurde mit 50 Kubikcentim. Ammoniumnitratlösung und 75 Kubikcentim. obiger Molybdänlösung versetzt. Die auf verschiedene Weise erhaltenen Niederschläge wurden ausgewaschen, zuletzt mit Alkohol, getrocknet und dann vom Filter möglichst getrennt in den Platintiegel gebracht, wo dieselben mit einem dicken Platindraht zerdrückt wurden. Das Filter wurde obenauf gelegt und in dem schief gelegten Tiegel verbrannt. Das Ganze wird nunmehr mit kleiner Flamme schwacher Glühhitze ausgesetzt und zwar so, dass der Niederschlag, der mit dem Platindraht ein Paar Mal umgerührt wird, eben glühend erscheint. Es ist hierbei nicht zu befürchten, dass eine Verflüchtigung der Molybdänsäure stattfindet; denn die Molybdänsäure, welche sich durch Berührung mit den glühenden Tiegelwänden verflüchtigt, verdichtet sich wieder in der überliegenden kälteren Masse. Beim Erhitzen wird der hellgelbe Niederschlag dunkelorange, dann nimmt er die dunkelblaue Farbe des phosphormolybdänsauren Molybdänoxyds von Meineke an, um bei fortgesetztem Glühen immer heller zu werden. Nach 10 bis 15 Minuten bleibt ein weisslicher, mit blauen Stellen durchsetzter Rückstand. Die Versuche ergaben, dass zur vollständigen Fällung die Flüssigkeiten in siedendem Zustande zusammengebracht und 5 bis 10 Minuten bei 100° stehen müssen. Die Analyse ergab 97,62 Proc. Molybdänsäure und 3,10 Proc. Phosphorsäure, Summe 100,72 Proc. Der Ueberschuss ist dadurch entstanden, dass die ganze Molybdänmenge als Molybdänsäure verrechnet ist, obwohl ein Theil noch als Molybdänoxyd im Rückstand vorhanden ist. Um das Verhältniss der Phosphor- zur Molybdänsäure in dem gelben Niederschlag zu ermitteln, wurden 10 Kubikcentim. der Phosphorsäurelösung nach Meineke und nach der Citronenmolybdatmethode gefällt und die Molybdänsäure nach Schindler titrirt. 1 verbrauchte 22,75 Kubikcentim., 2 dagegen 23,80 Kubikcentim.; dies entspricht einem Verhältniss $P_2O_5 : MoO_3$ = 1 : 24, bei 2 dagegen wie 1 : 25. — N. Die bei der Methode B erhaltenen Niederschläge von phosphormolybdänsaurem Ammoniak, die als solche gewogen waren, wurden ebenfalls im Platintiegel in oben angegebener Weise geglüht. Die Resultate fielen sehr befriedigend aus und waren genauer, als die aus dem Gewicht des gelben Niederschlages hergeleiteten. 10 Kubikcentim. der Phosphorsäurelösung wurden auf diese Weise behandelt; das Gewicht des Glührückstandes betrug 2,682, 2,677, 2,678, Mittel 2,679 Grm.; der Gehalt an Phosphorsäure betrug somit 3,65 Proc. Die Ergebnisse sämmtlicher Verfahren sind in den folgenden Tabellen (S. 244) zusammengestellt.

Methode FI ist nach der Fällungsart Schindler, II nach Meineke ausgeführt. Die Methoden D, G und J sind in der Tabelle nicht vertreten, da dieselben sich in der Voruntersuchung als ungenau

	Gewichtsanalytische Methoden						Titrirmethoden			
Nr.	A	B	C	L	M	N	E	FI	FII	K
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1	16,48		16,45							
2	16,45							16,40		
3	15,99							15,98		
4	16,52			16,60				16,53		16,50
5	16,76							16,75		
6	15,57		15,48					15,47		
7	16,03		15,96					15,91		
8	16,82		16,79					16,69		
9	15,94		15,99					16,01		
10	13,95						13,88	13,95		
11	13,48	13,64		13,48	13,53	13,62	13,50	13,43		13,40
12	16,75	16,70		16,74	16,58	16,72	16,88	16,76		16,73
13	18,50	18,38		18,50	14,40	18,43	18,50	18,45		
14	16,29						16,09	16,15		
15	16,22			16,15	16,25		16,18	16,18		
16	16,05			16,03			16,08	16,04	16,00	
17	16,04						15,96	16,07	15,79	
18	16,03						15,93	15,99	16,08	
19	15,95	16,00			15,80	16,00	16,16	15,72	15,75	
20	14,47	14,50		14,50	14,68	14,46	14,50	14,49	14,45	
21	14,60			14,82				14,73	14,80	14,67
22	15,25			15,29	15,31			15,20	15,16	15,20
23	15,70			15,74	15,79		15,72	15,72	15,65	15,65
24	15,75						15,68	15,85	15,93	15,70

erwiesen. — Auf Grund vorhergehender Untersuchungen ist besonders für Massenanalysen das Müller'sche Verfahren mit der von Reis angegebenen Veränderung zu empfehlen, da sie in höherem Maasse als jede andere Genauigkeit und Schnelligkeit in sich vereinigen. Handelt es sich nur um Einzelanalysen, deren Fertigstellung nicht besonders eilt, so ist Kennepohl's Methode wegen ihrer grossen Bequemlichkeit empfehlenswerth; in besonders eiligen Fällen leistet die Thilo'sche Titrirmethode gute Dienste.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in basischen Schlacken wird von B.[1]) besonders die Lösung mit Salzsäure empfohlen. Man spült 10 Grm. Schlackenmehl mit 40 bis 50 Kubikcentim. Wasser in einen Halbliterkolben, schüttelt mehrere Male, um ein Anhaften am Boden des Kolbens zu verhüten, fügt 50 Kubikcentim. conc. Salzsäure hinzu und erhitzt $^1/_2$ Stunde im Wasserbade. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, filtrirt und versetzt 25 Kubikcentim. des Filtrates mit Ammoniak im Ueberschuss, säuert mit Salpetersäure wieder an und fällt mit Molybdän. Hierauf erwärmt man 15 bis 20 Minuten im Wasserbade bei etwa 70°, lässt erkalten, filtrirt, giesst ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser farblos ist.

1) Chemikerztg. 1888 S. 457.

Die Werthbestimmung des Phosphatmehles durch Sieben ist nach Hoyermann (d. Geschäftsber.) nicht richtig. Jedes Phosphatmehl besteht aus verschiedenen Theilen, welche nicht allein durch ihre Feinheit, sondern auch durch ihre chemische Zusammensetzung von einander verschieden sind. Die Thomasschlacke ist kein vollständig homogener Körper, es kommen die verschiedensten chemischen Verbindungen darin vor, die sich theilweise sogar durch ihre Krystallisation voneinander unterscheiden. Beim Mahlen werden gewisse Theile, namentlich die an der Luft schnell zerfallenden kalkreicheren Theile sehr fein, zu mehlartigem Staub zerkleinert, während andere beim Zerkleinern hart und von körnigem Gefühle bleiben, selbst wenn diese Körnchen ausserordentlich fein gemahlen sind. Diese Körnchen zerfallen im Boden sehr rasch, sie sind durch Wasser, namentlich kohlensäurehaltiges Wasser zersetzbar und löslich, immerhin kommen sie nicht so rasch zur Wirkung und ihre Vertheilung ist nicht eine so vollkommene im Boden, wie die des schon zerfallenen und zersetzten Staubes. Siebt man nun, wie es Wagner gethan hat, den Staub ab und benutzt die Körnchen, selbst wenn sie noch so fein sind, zu Düngungsversuchen, so verwendet man kein richtiges Phosphatmehl mehr, sondern einen Theil davon, und die Resultate können nicht für das Phosphatmehl gültig sein, sondern nur für diesen Theil. Selbst wenn alle Körnchen dieses Theiles durch ein Sieb von 0,17 Millim. Maschenweite fallen, so wird man zum Düngen nicht die Wirkung davon haben, als wenn der abgesiebte staubartige, leichter zersetzbare Theil der Schlacke dazwischen ist. Wenn man nun sogar soweit gegangen ist, bei der Werthberechnung des Phosphatmehles alle die Körnchen, welche 0,57 Millim. haben, für vollwerthig, die Körnchen aber, welche 0,18 Millim. gross sind, für vollständig werthlos zu halten, so ist das eine vollständig willkürliche Annahme.

Die basischen Schlacken von Creuzot empfiehlt P. Séjournet[1]) zum Düngen; die Zusammensetzung derselben ist:

Phosphorsäure	12,60 bis	15,38
Kalk	45,05	44,98
Magnesia	6,30	5,09
Kieselsäure	10,80	10,00
Eisenoxydul	13,18	15,22
Manganoxydul	6,00	5,68
Schwefelsäure	0,50	0,12

Zur Bestimmung von Vanadin in Schlacken empfiehlt C. H. Rindsdale[2]) das Verfahren von Lindemann. Darnach werden 4 Grm. fein gepulverte Schlacke in 60 Kubikcentim. verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 von 1,84 spec. Gew. und 4 Vol. H_2O) gelöst, einige Minuten gekocht, gekühlt, auf 80 Kubikcentim. aufgefüllt und filtrirt.

1) Compt. rend. de la Soc. de l'ind. min. 1887 S. 86.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 73.

Zu 40 Kubikcentim. gibt man Zehntelpermanganatlösung bis zur leichten Rosafärbung, um sicher zu sein, dass niedere Vanadiumoxyde zu V_2O_5 oxydirt sind, und setzt dann tropfenweise schwache Ferrosulfatlösung zu, bis die Färbung gerade verschwindet. Hierauf lässt man frisch bereitetes Ferrosulfat von bekannter Stärke (2,183 Grm. reines Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und auf 1 Liter verdünnt) zufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Kaliumferricyanid grünlichblaue Färbung gibt. 1 Kubikcentim. = 0,002 Grm. V = 0,00364 Grm. V_2O_5. Chrom beeinträchtigt nicht die Genauigkeit des Verfahrens, da die Lösung des Sesquioxydes durch schwaches Permanganat in der Kälte nicht oxydirt wird. Er ändert das Verfahren dahin, dass er beim Lösen, der Probe zunächst mit wenig Wasser kocht und dann verdünnte Schwefelsäure zusetzt und beim Titriren sofort einen Ueberschuss von Ferrosulfatlösung zugibt und mit Kaliumchromat zurücktitrirt. — Zur Gesammtanalyse werden 1 bis 2 Grm. gepulverte Schlacken in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, behufs Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft, wieder mit Salzsäure aufgenommen und, wenn nicht die zur Verminderung der Fällung $Ca_3(PO_4)_2$ nöthige Menge Eisen zugegen sein sollte, mit einer bekannten Menge reinsten Eisens (vorher in Salzsäure zu lösen und mit Salpetersäure zu oxydiren) versetzt, dessen Zusammensetzung genau ermittelt ist. Man fällt sodann das Eisen, Aluminium, Vanadium, Chrom und die Phosphorsäure mit essigsaurem Ammonium in schwach alkalisch gemachter Lösung, filtrirt, wiederholt das Lösen und Fällen noch ein- oder zweimal, filtrirt und macht ammoniakalisch. Tritt hierbei Blaufärbung von Kupfer auf, so bestimmt man dasselbe colorimetrisch oder setzt Salzsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein, worauf man abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure gerade ansäuert und unter fortwährendem Kochen eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch Kobalt und Nickel gefällt werden. Zu dem Filtrat fügt man Ammoniak und Brom behufs Fällung des Mangans, das in üblicher Weise behandelt und von dem ein etwaiger Mangangehalt des Eisens in Abzug gebracht wird. In dem Manganfiltrat wird der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt und im Filtrat die Magnesia mit Ammoniumphosphat niedergeschlagen. — Man verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht in einer Platinschale, löst in verdünnter Schwefelsäure und prüft auf Vanadium nach Lindemann's Verfahren. Der Eisenniederschlag wird im Silbertiegel mit reinem Aetzkali einige Minuten bei dunkler Rothglut geschmolzen, worauf man einige Körner $NaNO_3$ zufügt, vom Eisen abfiltrirt und letzteres maassanalytisch ermittelt. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und fällt die Thonerde mit Ammoniak und essigsaurem Ammon, wobei auch ein Theil P_2O_5 und V_2O_5 mit ausfällt. Zum Filtrat gibt man Schwefligsäure, kocht und fällt das Chrom mit Ammoniak, wobei ebenfalls P_2O_5 und V_2O_5 mit ausfällt. Das Chromfiltrat wird verdampft, mit Schwefelsäure angesäuert und nach Lindemann auf Vanadium untersucht, worauf man in derselben Portion die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren fällt. — Der gewogene

Thonerdeniederschlag wird in einer Achatschale fein gerieben, in einem kleinen Becherglase mit einigen Tropfen starker Schwefelsäure und der gleichen Menge Wasser versetzt und die Nacht über nahe dem Siedepunkte erhalten, worauf alles V_2O_5 gelöst ist, das dann nach Lindemann bestimmt wird. Hierauf setzt man Salpetersalzsäure hinzu, kocht und fällt, wenn alle Thonerde gelöst ist, die Phosphorsäure als Phosphomolybdat. Die Differenz aus dem ursprünglichen Gewicht des Thonerdeniederschlages und der Summe der Gewichte von V_2O_5 und P_2O_5 gibt dasjenige der Thonerde. — Der Chromniederschlag wird fein gemahlen und wieder mit Kali und salpetersaurem Natrium geschmolzen, worauf man mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, die gebildete Chromsäure mit Eisenvitriol reducirt, kühlt und auf Vanadium nach Lindemann, sodann auf Phosphorsäure mit Molybdat untersucht. Die Menge des Chromoxydes ergibt sich wieder aus der Differenz. — Die Mangan-, Calcium- und Magnesiumniederschläge können mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und auf Vanadium geprüft werden.

Zur Bestimmung der Kieselsäure in Hochofenschlacken werden die Proben nach Merion und Hart[1]) mit einer Kelle aus dem Abstichkanal geschöpft und auf eine Eisenplatte gegossen. In Folge der raschen Abkühlung ist die Schlacke durch Salzsäure völlig zersetzbar.

Ueber die Bildung kieselsaurer Schlacken macht Elbers[2]) Bemerkungen.

Die Zusammensetzung krystallisirter Schlacken bespricht J. H. L. Vogt[3]). Die Bildung der in den gewöhnlichen Schlacken auskrystallisirenden Mineralien lässt sich in erster Linie auf das Verhältniss zwischen SiO_2 (nebst anderen Säuren) auf der einen Seite und die sämmtlichen vorhandenen Basen auf der anderen, kurz auf das Sauerstoffverhältniss zurückführen, und in zweiter Linie auf das gegenseitige Verhältniss zwischen den in mineralbildender Beziehung wichtigsten Basen. Seine Untersuchungen bezogen sich nur auf Schmelzmassen, welche im Allgemeinen ganz unbedeutende Mengen von Alkali enthalten, und folglich haben wir auf die verschiedenen Basen von der Form R_2O beinahe keine Rücksicht zu nehmen. Durch die Untersuchungen hat sich ergeben, dass die Thonerde in mineralbildender Beziehung in den von ihm behandelten Schmelzmassen nur eine ziemlich untergeordnete Rolle spielt, obwohl sie natürlich in gewissen Fällen, nämlich wo es sich um die Bildung thonerdehaltiger Mineralien handelt, von grosser Bedeutung ist. — Bei denjenigen Schlacken, welche nur geringe Gehalte von MnO und ZnO führen, welche dagegen die Basen CaO, MgO und FeO in wechselnder Menge enthalten, sind MgO und FeO zusammen in mineralbildender Beziehung dem CaO entgegenzustellen, indem MgO und FeO

1) Rev. univers. 1888 S. 233.
2) Engineering Mining Journ. 43 S. 165.
3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 167.

überall bei denjenigen Mineralien, welche hier auskrystallisiren können, im grossen Ganzen auf dieselbe Weise wirken. — In der Pyroxengruppe spielen MgO und FeO dieselbe Rolle, indem sie erstens, wenn sie in grossen Mengen vorhanden sind, zu der Bildung von einem rhombischen Pyroxen Veranlassung geben und indem sie zweitens, wenn die Schmelzmassen mittlere Mengen von MgO + FeO und CaO enthalten, die Aussonderung von Augit bewirken. Wo CaO in bedeutendem Ueberschusse im Verhältnisse zu MgO oder FeO oder MgO + FeO vorhanden ist, bekommen wir in Bisilicatschmelzmassen im Allgemeinen das hexagonale Kalksilicat $CaSiO_3$, gelegentlich auch Wollastonit. — In den basischen Schlacken bildet sich im Allgemeinen als Silicatmineral entweder ein Glied der Olivingruppe oder eins der drei Mineralien Melilith, Gehlenit und das neue tetragonale Kalksilicat; auch hier wirken MgO und FeO in derselben Weise, indem sich in Schlacken, welche viel MgO + FeO enthalten, ein Glied der Olivingruppe ausscheidet, während man dagegen eins der tetragonalen Mineralien bekommt, wenn CaO in überwiegender Menge vorhanden ist. — Endlich spielen auch MgO und FeO beinahe ganz dieselbe Rolle bei der Bildung von Glimmer und von Spinel in Schmelzmassen. Es lässt sich deswegen in den betreffenden Schmelzmassen das Verhältniss MgO + FeO : CaO (oder Mg + Fe : Ca) als ein bequemes praktisches Unterscheidungsmerkmal verwenden, und ein graphisches System, wo das Sauerstoffverhältniss auf der Ordinatachse und das Verhältniss MgO + FeO : CaO auf der Abscissenachse abgesetzt ist, gibt ein correctes, leicht verständliches Bild von den chemischen Bedingungen der Mineralbildung in den gewöhnlichen Schlacken. Wenn es sich um die Ausscheidung der Mineralien in anderen Schmelzmassen handelt, z. B. in Magmaen, welche bedeutende Mengen von MnO, ZnO, Alkali u. s. w. enthalten, so muss man selbstverständlich das Unterscheidungsmerkmal MgO + FeO : CaO mit einem anderen vertauschen. (Vgl. J. 1886. 48.)

III. *Herstellung von Roheisen* [1]).

Anreicherungsversuche mit trocknen Erzen von Norberg werden beschrieben [2]).

Die Reducirbarkeit der Eisenerze ist nach Kosmann [3]) abhängig von der Wärmetönung (welche jedoch noch nicht bekannt sind).

---

1) Ein Eisenschmelzofen der Eisenzeit ist neuerdings zu Wiklitz in Böhmen entdeckt und von ähnlicher Einrichtung, wie solche Oefchen häufig im Taunus in der Nähe alter Schlackenhalden gefunden werden. Die Taunusöfen, etwa $^1/_2$ Meter unter der Erdoberfläche, sind bei 1 Meter Höhe unten 0,5 Meter, oben 1,5 Meter weit. In einem Rauhgemäuer aus Quarzitsteinen befindet sich ein 15 bis 20 Centim. starker Kernschacht aus rother Thonmasse. (Glückauf 1887 Nr. 89.)

2) Jernkont. Annal. 1888 S. 5; Stahl und Eisen 1888 S. 822.

3) Stahl und Eisen 1888 S. 586.

Hochofenprofile bespricht F. Toldt[1]); das Gestell eines Hochofens F. Burgers[2]).

W. Brügmann (*D. R. P. Nr. 41701) empfiehlt die mehrfache Theilung des Kernschachtes eines Hochofens und die Unterstützung der von einander unabhängigen einzelnen Theile durch Träger, Consolen oder Ringe, welche mit dem Rauhgemäuer, dem Blechmantel oder einem besonderen eisernen Gerüste verbunden sind.

Die neue Hochofenanlage zu Ensley in Alabama[3]) soll 4 Hochöfen von je 6,09 Meter Durchmesser im Kohlensack bei 24,5 Meter Höhe vom Bodenstein bis zur Gicht umfassen. Man setzt für jeden Hochofen eine tägliche Erzeugung von 180 Tonnen voraus, bei einem Brennstoffaufwande von 1114 Kilogrm. aus der Tonne. Für jeden Hochofen sind 4 Gordon-Whitwell-Cowper-Winderhitzer in Aussicht genommen, von denen drei zur Erwärmung des Windes dienen sollen, während der vierte stets in Reserve zu halten wäre. Jeder Winderhitzer besitzt eine besondere Kaltwindleitung und ein Absperrventil an der zugehörigen Maschine. Der Dampf für die vier Hochöfen wird durch 64 Cornwall-Kessel von 1,21 Meter Durchmesser bei 10,36 Meter Länge mit 2 Feuerrohren von 0,38 Meter Durchmesser geliefert.

Amerikanische Hochöfen bespricht F. W. Lürmann[4]), französische Hochöfen Remaury[5]).

Der steinerne Winderhitzer von F. W. Lürmann (D.R.P. Nr. 42051 u. 42579) unterscheidet sich von dem Cowper'schen wesentlich dadurch, dass der Verbrennungsschacht fortfällt[6]).

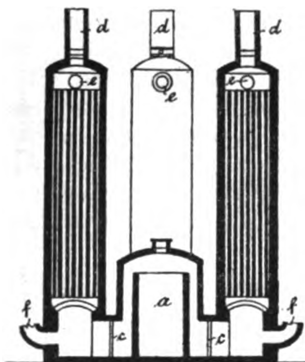
Der Winderhitzer von H. Macco (D. R. P. Nr. 43119) ist viereckig gebaut[7]). — Derselbe bespricht die Gasreinigung[8]).

Bei dem Regenerativ-Winderhitzer von V. O. Strobel (Amer. P. Nr. 358500) liegt der Verbrennungsraum *a* (Fig. 63 S. 250) für die mit Luft gemischten Hochofengase ausserhalb der Winderhitzer. Das mit Luft gemischte Gas tritt durch das Rohr *b* in den inneren Raum der Kammer *a* und verbrennt in diesem, wonach die Verbrennungsprodukte entsprechend der Stellung der Schieber *c* in einen oder mehrere der Apparate treten. Aus letzteren entweichen die Gase durch die Decke bei *d*, oder im Falle die Apparate eine senkrechte Scheidewand besitzen, am Fusse derselben. Der Gebläsewind tritt bei *e* ein und bei *f* erhitzt aus. Zum Mischen von Gas und Luft wird ein von F. W. Gordon angegebener Gasbrenner (Fig. 64 S. 250) empfohlen. Derselbe besteht aus

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 161.
2) Stahl und Eisen 1887 S. 667.
3) Iron age 1887 Nr. 18; Stahl und Eisen 1888 S. 7.
4) Stahl und Eisen 1888 S. 225, 229 u. 443.
5) Stahl und Eisen 1888 S. 764.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *192.
7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *363.
8) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 181.

einem viereckigen gusseisernen Kasten mit Längskanälen *a*, welche sich an der hintern Seite in einen gemeinschaftlichen senkrechten Kanal *b*, dem bei *c* das Gas zugeführt wird, vereinigen. Zwischen diesen Gaskanälen *a* liegen hinten geschlossene Kanäle *d*, welchen durch seitliche Schlitze *e* Luft zuströmt. Gas und Luft treffen sich demnach an der vordern Seite des Kastens in abwechselnden Schichten. Die Hinterseite des Kastens ist durch eine Klappthür geschlossen.

Fig. 63.



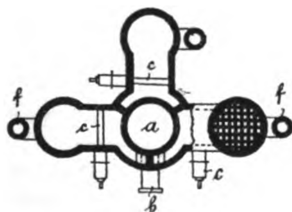


Fig. 64.

Berechnung der Zusammensetzung der Hochofengase und der in den Hochofen eingeführten Windmenge. Nach B. Osann[1]) kommen in Kokshochöfen, abgesehen von dem Wasserdampfe, dessen Menge sich leicht aus der Beschickung (und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, *F.*) berechnen lässt, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff in Frage.

Bezeichnet x = Kohlenstoffmenge, welche zu CO_2 verbrennt,
y = Kohlenstoffmenge, welche zu CO verbrennt,
z = Stickstoffmenge,
sämmtlich in Kilogrm. auf 100 Kilogrm. Roheisen,
so sind 3 Gleichungen erforderlich, welche folgendermaassen lauten:

$$1.\ x + y = a$$

$$2.\ z : \left\{ \left(x \cdot \frac{8}{3} + y \cdot \frac{4}{3} \right) - b \right\} = 77 : 23$$

$$3.\ z \cdot 0{,}8 = \frac{n}{100} \left\{ z \cdot 0{,}8 + \left(x \cdot \frac{11}{3} + c \right) \cdot 0{,}51 + y \cdot \frac{7}{3} \cdot 0{,}8 \right\}$$

1) Stahl und Eisen 1888 S. 593.

wenn a = Kohlenstoffmenge, welche zur Verbrennung verfügbar ist.
b = Sauerstoffmenge, welche aus den Oxyden durch Reduction entfernt ist.
c = Kohlensäuremenge, welche durch den Möller eingeführt wird.
d = Wasserdampfmenge.
Sämmtliche Werthe in Kilogrm. auf 100 Kilogrm. Roheisen.
n = Factor, welcher, von a abhängig, entsprechend einzusetzen ist.

Gleichung 2 drückt aus, dass die Stickstoffmenge zu der Sauerstoffmenge, die aus der Gebläseluft stammt, im Verhältnisse von 77 : 23 steht; diese Sauerstoffmenge ergibt sich, wenn man von der an x und y gebundenen Sauerstoffmenge die Grösse b abzieht. — Auf beiden Seiten der Gleichung 3 sind die Gewichtsmengen des Stickstoffs, der Kohlensäure und des Kohlenoxyds in Volumenmengen umgerechnet, so dass die Gleichung besagt, dass die Stickstoffmenge in Volumenprocenten der trockenen Gichtgase n Proc. ausmacht, und in Folgendem soll gezeigt werden, dass der Werth n mit hinreichender Genauigkeit für die einzelnen Werthe von a festgestellt werden kann. — Die Gichtgasanalysen von Hochöfen, welche unter den verschiedensten Betriebsverhältnissen arbeiten, zeigen in dem Stickstoffgehalte eine geringe Abweichung, wenn man die Gichtgasanalyse in Volumenprocenten für die trockenen Gase niederschreibt. Dies rührt daher, dass 1 Kilogrm. C, zu CO_2 verbrennend, nach der Verbrennung dasselbe Volumen einnimmt (1,87 Kubikm.) wie 1 Kilogrm. C, welches zu CO verbrennt. Allerdings ist dies nicht gleichgültig für die Luftmenge und also auch nicht für die Stickstoffmenge, welche zugeführt werden muss; jedoch schwankt der Stickstoffgehalt der Gichtgase in Volumenprocenten der trockenen Gase nur in den Grenzen von etwa 58 bis 62 Proc. und an der Hand Gruner'scher Rechnungen liess sich eine Stufenleiter aufstellen, in welcher der Stickstoffgehalt den einzelnen Werthen von a gegenübergestellt wurde. An die Spitze dieser Stufenleiter wurden die Resultate einer Gruner'schen Rechnung gestellt, die mit Gasanalysen in Ilsede (S. 257) ausgeführt war und die günstigsten Betriebsverhältnisse des Continents wiedergibt. Den Fusspunkt der Stufenleiter nahmen die Resultate der Berechnung für einen oberschlesischen Hochofen ein, der sich nicht gerade günstiger Betriebsverhältnisse zu erfreuen hat (S. 255). Für die Zwischenwerthe von a wurde der Stickstoffgehalt in Volumenprocenten berechnet, indem man die aufzubringende Wärmemenge und das Verhältniss der direkten Reduction zur indirekten gleichmässig fallend von dem ungünstigen zu dem günstigen Beispiele annahm. Es ergab sich für

a =	60	bis	70	Kilogrm.	n = 58
a =	70	„	80	„	n = 59
a =	80	„	110	„	n = 60
a =	110	„	150	„	n = 61
a =	über		150	„	n = 62

Setzt man diese Werthe entsprechend ein und vereinfacht die Form obiger Gleichungen, so gelangt man zu den in folgender Tabelle eingetragenen Werthen für die 3 Unbekannten.

für	z	x	y
a = 60 bis 70 kg	z = 0,87c + 3,19a	$x = \frac{0,87c + 3,35b - 1,28a}{4,47}$	y = a − x
a = 70 „ 80 „	z = 0,91c + 3,34a	$x = \frac{0,91c + 3,35b - 1,13a}{4,47}$	
a = 80 „ 110 „	z = 0,95c + 3,50a	$x = \frac{0,95c + 3,35b - 0,97a}{4,47}$	
a = 110 „ 150 „	z = 1,00c + 3,68a	$x = \frac{1,00c + 3,35b - 0,79a}{4,47}$	
a = über 150 „	z = 1,04c + 3,81a	$x = \frac{1,04c + 3,35b - 0,66a}{4,47}$	

x Kilogrm. C verbrennen zu x . 11 : 3 Kilogrm. CO_2
y Kilogrm. C verbrennen zu y . 7 : 3 Kilogrm. CO

Demnach setzen sich die Gichtgase für 100 Kilogrm. Roheisen wie folgt zusammen:

$\left(x . \frac{11}{3} + c\right)$ Kilogrm. CO_2 + $y . \frac{7}{3}$ Kilogrm. CO + z Kilogrm. N + d Kilogrm. H_2O.

Für Umrechnung in Volumina setze man 1 Kilogrm. CO_2 = 0,51 Kubikm., 1 Kilogrm. CO = 0,8 Kubikm.; 1 Kilogrm. N = 0,8 Kubikm., 1 Kilogrm. H_2O = 1,24 Kubikm.

Die Gichtgasmenge in Kubikm. für 100 Kilogrm. Roheisen ergibt sich, da

$$x . \frac{11}{3} . 0{,}51 + y . \frac{7}{3} . 0{,}8 = 1{,}87\,(x + y) = 1{,}87\,a$$

ist, nach Einsetzen des Werthes für z, wie folgt:

für a = 60 bis 70 Kilogrm. (1,21 c + 4,42 a + 1,24 d) Kubikm.
„ a = 70 „ 80 „ (1,24 c + 4,54 a + 1,24 d) „
„ a = 80 „ 110 „ (1,27 c + 4,67 a + 1,24 d) „
„ a = 110 „ 150 „ (1,31 c + 4,81 a + 1,24 d) „
„ a = über 150 „ (1,34 c + 4,92 a + 1,24 d) „

bei 0° und 760 Millim. Quecksilbersäule.

Die in der Minute erzeugte Gichtgasmenge = m : 100 obiger Werthe, wenn m die in der Minute erzeugte Roheisenmenge in Kilogrm. bedeutet.

Aus dem Verhältnisse der Stickstoffmenge zur Luftmenge = 77 : 100 folgte die Windmenge auf 100 Kilogrm. Roheisen

$$= z . \frac{100}{77} \text{ Kilogrm. oder } z . \frac{100}{77} . 0{,}77 \text{ Kubikm.} = z \text{ Kubikm.}$$

Die in der Minute in den Ofen eingeführte Windmenge = m : 100 . z Kubikm. bei 0° und 760 Millim. Quecksilbersäule.

Für die Berechnung der Windmenge ist es also nur erforderlich, a und c zu bestimmen.

Die Nutzwirkung des Gebläses $= \frac{z . m : 100}{Q . \frac{273}{273 + t} . \frac{p}{76}}$ wobei Q den aus Kolbenquerschnitt, Hub und Umdrehungszahl ermittelten, in der Minute vom Windkolben durchlaufenen Raum in Kubikm., t die Lufttemperatur in Graden Celsius und p den Barometerstand in Centim. Quecksilbersäule darstellt. — Die Anwendung obiger Formeln und die Ermittlung der Werthe für a, b, c und d möge in folgendem Beispiele erläutert werden:

Auf einem oberschlesischen Hochofenwerke wurden (nach Mittheilung in Weddings zweitem Ergänzungsbande zu Percys „Eisenhüttenkunde") für 100 Kilogrm. Roheisen aufgegeben:

127,0 Kilogrm. Koks
86,4 „ Brauneisenerz
86,4 „ Schwefelschlacke
40,7 „ Spatheisenstein
75,3 „ Kalkstein

Die Roheisenanalyse ergab 2 Proc. Mn, 2,3 Proc. Si, 3,1 Proc. C und 0,29 Proc. P. Behufs Ermittlung der Werthe für b, c, d wird folgende Tabelle aufgestellt:

	Gewichtsmengen	b				c		d	
		Eisen	in Form von	demnach Sauerstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlensäure	Wasser	Wasser
	Kilogr.	Proc.		Proc.	Kilogr.	Proc.	Kilogr.	Proc.	Kilogr.
Koks	127,0	1,46	Oxyd	0,63	0,80	—	—	4,2	5,33
Brauneisenerz .	86,4	27,76	Oxyd	11,90	10,28	1,01	0,87	25,92	22,39
Schweissschlacke	86,4	7,45	Oxyd	3,19	2,76	—	—	0,03	0,03
		43,18	Oxydul	12,34	10,63	—	—		
Spatheisenstein .	40,7	53,02	Oxyd	22,72	9,25	1,35	0,55	0,60	0,24
		2,10	Oxydul	0,60	0,24				
Kalkstein . . .	75,3	0,28	Oxyd	0,12	0,09	43,85	33,02	0,09	0,07
Mangan . .	2,0 Kilogrm. gebunden in Mn_3O_4				0,78				
Silicium . .	2,3 „ „ „ SiO_2				2,63				
Phosphor . .	0,29 „ „ „ P_2O_5				0,38				
					37,84	—	34,44[1]	—	28,06[1]

Demnach b = 37,84 Kilogrm.
c = 34,44 „
d = 28,06 „

Berechnung von a.

Koksmenge . . . . . . = 127,0 Kilogrm.
Durch Abrieb verloren . 5,1 „ = 4 Proc.[2]
Bleiben . 121,9 Kilogrm. mit 86 Proc. C = 104,83 Kilogrm. C
Ins Roheisen gehen . . 3,10 „ C
Sind zur Verbrennung disponibel . . . . 101,73 Kilogrm. C
a = 101,73 Kilogrm.

Nach Einsetzen der Werthe in die entsprechenden Formeln erhält man

$$x = 13{,}6 \text{ Kilogrm. C entsprechend } 13{,}6 \,.\, \frac{11}{3} = 49{,}9 \text{ Kilogrm. } CO_2$$

$$y = 88{,}1 \text{ Kilogrm. C entsprechend } 88{,}1 \,.\, \frac{7}{3} = 205{,}6 \text{ Kilogrm. CO}$$

z = 388,7 Kilogrm. N

1) Kohlensäure- und Wasserdampfgehalt der atmosphärischen Luft ist vernachlässigt.

2) Durch die schlechte Beschaffenheit des oberschlesischen Koks zu erklären. In Westfalen wird man wahrscheinlich weniger als 2 Proc. Koksverlust durch Verlust beim Transport und Herausschleudern aus Gicht und Stichloch haben.

Zusammensetzung und Menge der Gichtgase für 100 Kilogrm. Roheisen.

CO_2	= (49,9 + c) =	84,3 Kilogrm. =	42,99 Kubikm. =	7,8 Proc. =	8,3 Proc.
CO	=	205,6 „ =	164,48 „ =	29,7 „ =	31,7 „
N	=	388,7 „ =	310,96 „ =	56,2 „ =	60,0 „
H_2O	=	28,1 „ =	34,84 „ =	6,3 „	
	Sa. . . .	706,7 Kilogrm. =	553,27 Kubikm. =	100 Proc. =	100 Proc.
			bei 0° C u. 760 Millim. Quecksilber		(Vol.-Procente)

Die Gichtgasmenge in Kubikm. hätte man auch einfacher aus der Formel (1,27 c + 4,67 a + 1,24 d) entwickeln können.

Gichtgasmenge in Kubikm. für die Minute

$$= \frac{m}{100} \,.\, 553{,}3 = 0{,}41 \,.\, 553{,}3 = 226{,}8 \text{ Kubikm.}$$

m = minutlich producirte Roheisenmenge = 41 Kilogrm.

Windmenge für 100 Kilogrm. Roheisen

$$= z \,.\, \frac{100}{77} \,.\, \text{Kilogrm.} = 505 \text{ Kilogrm.} = z \,.\, \text{Kubikm.} = 388{,}7 \text{ Kubikm.}$$

bei 0° und 760 Millim. Quecksilber.

Windmenge, welche minutlich in den Ofen eingeführt wird:

$$= z \,.\, \frac{m}{100} = 388{,}7 \,.\, 0{,}41 = 159{,}4 \text{ Kubikm.}$$ [1])

Nutzwirkung des Gebläses. Durchläuft der Gebläsekolben minutlich einen Raum von 256 Kubikm. bei + 10° und 75 Centim. Quecksilbersäule, so ist die Nutzwirkung des Gebläses

$$= \frac{159{,}4}{256 \,.\, \frac{273}{283} \,.\, \frac{75}{76}} = \frac{159{,}4}{243{,}7} = 0{,}65 = 65 \text{ Proc.}$$

Die Gewinnung von Ammoniak und Theer aus Hochofengasen und die hierfür vorgeschlagenen Vorrichtungen werden besprochen [2]).

Cyantitanstickstoff wurde von C. Reinhardt [3]) in Hochofensauen aufgefunden. Zur Bestimmung der Titansäure schmolz er die entsprechend gereinigten Massen mit Kaliumbisulfat, liess den Tiegelinhalt vollständig erkalten und löste die Schmelzmasse während 3 Tagen in etwa 0,5 Liter kalten Wassers unter öfterem Umrühren auf. Hinterbliebene Spuren eines weissen Rückstandes filtrirte man in einen Literkolben ab und wusch das Filter mit kaltem Wasser aus. Nach Auffüllen des Filtrates bis zur Marke und tüchtigem Mischen entnahm er 250 Kubikcentim. in einen 750 Kubikcentim. fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, säuerte mit Essigsäure an, versetzte mit Natriumacetat und fällte in Kochhitze die Titansäure aus. Die nach einigem Absitzen des Niederschlages erfolgte Filtration der noch heissen Flüssigkeit ging sehr rasch von statten, eben so schnell war man mit dem Auswaschen mit heissem Wasser fertig. Das Filtrat war wasserhell. Die im Fällungskolben verbliebene Spur wurde mittels eines feuchten Filters, welches um einen

1) Wedding gibt 156 Kubikm. an.
2) Engineering Mining Journ. 45 S. *340.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 124.

Gummiglasstab gewickelt war, weggewischt und dasselbe zum Hauptniederschlag gespült. Der getrocknete und geglühte Niederschlag besteht in unserem Falle aus reiner Titansäure. (Wäre Eisenoxyd oder Thonerde zugegen, so fielen dieselben natürlich bei der Acetatfällung mit aus.) Erhalten wurden 128,72 Proc. Titansäure. Die Formel $TiCN_2$ verlangt 128,9 Proc. Titansäure.

Der Koksverbrauch der oberschlesischen Hochöfen beträgt nach Osann[1]) durchschnittlich auf 100 Th. Roheisen 165 Th. Koks. Der Hauptgrund dieses hohen Verbrauches liegt in der schwächeren indirekten Reduction der in der Beschickung in reichlicherer Menge enthaltenen Puddel- und Schweissofenschlacken und der ungerösteten Thoneisensteine durch Kohlenoxydgas; ferner ist zum Nachtheil der indirekten Reduction die oberschlesische Beschickung eisenarm, die Ofenhöhe niedrig (14,4 Meter); die mulmigen Brauneisenerze verstopfen die Zwischenräume zwischen den Materialien leicht und da auch die Koks wegen geringer Festigkeit zerdrückt und zerrieben werden; so steigen die Gase mehr an den Ofenwänden, als in der Mitte auf und mit verschiedener Geschwindigkeit, wobei das Brennmaterial an die Ofenwand gedrückt wird. Der Zinkgehalt der Erze veranlasst Ofenschwammansatz, welcher von Zeit zu Zeit unter Stillstand des Ofens, somit Abkühlung, entfernt werden muss und zu Unregelmässigkeiten beim Niedergang der Gichten führt. Im Jahre 1887 enthielt die Erzgattirung der oberschlesischen Hochöfen durchschnittlich 68 Proc. Brauneisensteine, 2 Proc. Thoneisensteine, 20 Proc. Frisch-, Puddel-, Schweiss- und Thomasschlacken und 10 Proc. Magnet-, Roth-, Spatheisensteine, purple ore und Schwefelkiesabbrände. Vortheile der oberschlesischen Hochofenindustrie sind das Fördern von Kohlen und Eisenerzen in unmittelbarer Nachbarschaft der Hütten und Gewinnung von silberhaltigem Blei im Eisenhochofen.

Die Entwicklung der schlesischen Eisenindustrie bespricht Kosmann[2]); desgl. Leo[3]).

In oberschlesischen Hochöfen kommen nach E. Jensch[4]) an einheimischen Erzen, Brauneisenerzen und Thoneisenstein zur Verschmelzung. In ersteren wurde aus 379 Blei- und 288 Zinkbestimmungen der durchschnittliche Gehalt an Blei zu 1,78, an Zink zu 2,18 Proc. (in trockenem Zustande der Erze) gefunden. In den Schwefelkiesabbränden waren diese Gehalte 1,11 Proc. Blei und 2,78 Proc. Zink. In den Zuschlägen berechnen sich diese Gehalte auf der Halde

	Blei	Zink
bei Kalkstein zu	0,20 Proc.	0,39 Proc.
bei Dolomit zu	0,24 „	0,48 „
bei den Waschabgängen zu .	2,51 „	2,75 „

1) Zeitschrift d. oberschles. Berg- u. Hüttenm. Ver. Oct. 1888.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1886 S. 907.
3) Stahl und Eisen 1888 S. 407.
4) Zeitschrift d. oberschles. Berg- u. Hüttenm. Ver. 1888 Nov.

In der Zeit von 1883 bis 1886 kamen zur Verschmelzung an

3 537 423 Tonnen	Brauneisenerze mit . .	44 217,8 Tonnen	und	53 768,8 Tonnen
93 543 „	Thoneisensteine mit . .	28,1 „	„	57,2 „
121 139 „	Schwefelkiesabbrände mit	1 344,6 „	„	3 267,6 „
		45 590,5 Tonnen	und	57 093,6 Tonnen;

ferner

in 1 412 191 Tonnen	Kalksteinen . .	2 824,3 Tonnen	und	5 506,5 Tonnen
„ 317 029 „	Dolomit . . .	759,9 „	„	1 519,7 „
„ 35 225 „	Waschabgängen	884,2 „	„	968,7 „
		4 468,4 Tonnen	und	7 994,9 Tonnen
	Insgesammt	50 058,9 Tonnen	und	65 087,5 Tonnen

Von diesen Metallgehalten wurden gewonnen an Hochofenblei 8567 Tonnen, d. h. nur 17 Proc. des analytischen Gehaltes, im Ofenbruch und Zinkstaub durch die Gewinnung auf den Zinkhütten 61 Tonnen oder 0,2 Proc. Blei, zusammen 17,2 Proc. Blei; an Zinkmetall wurden aus den zinkischen Hochofenprodukten insgesammt 3085,7 Tonnen oder 19 Proc. des analytischen Gehalts gewonnen. Es sind demnach der Gewinnung verloren gegangen in den vier Jahren an Blei, wenn man den Bleipreis von 200 Mark die Tonne annimmt, 8,3 Millionen oder jährlich 2 100 000 Mark oder, da in dieser Zeit durchschnittlich 33 Hochöfen im Gange waren, für Durchschnittsofen mehr denn 60 000 Mark; an Zink, bei einem Preise von 260 Mark (zur Zeit 340 Mark) die Tonne, 52 750 Tonnen Zink im Werthe von 13,7 Millionen Mark, daher jährlich 3 425 000 Mark oder für Durchschnittsofen und Jahr rund 104 000 Mark. Der jährliche Gesammtverlust an Blei und Zink auf den oberschlesischen Eisenhütten beträgt nach dieser Berechnung zur Zeit also noch $5^1/_2$ Millionen Mark.

Am Ural sind nur Holzkohlenhochöfen im Gebrauch, welche nur theilweise mit Winderhitzern versehen sind[1]).

Die Betriebsergebnisse der Ilsederhütte stellt F. W. Lürmann[2]) zusammen. Die Hütte umfasste Ende 1887:

3 Hochöfen, von denen immer nur 2 betrieben werden; dazu die erforderlichen Winderhitzer und zwar Gjers'scher Art.
156 Koksöfen.
2 Gebläsemaschinen, welche zusammen 540 Kubikm. Luft in der Minute ansaugen können.
3 Gebläsemaschinen, welche zusammen 1460 Kubikm. Luft ansaugen können.
1 Erzwäsche zur Gewinnung von täglich 210 Tonnen gewaschener Erze.
2053 Quadratm. Dampfkesselheizfläche.
3 Pumpmaschinen mit zusammen 16 820 Kubikm. täglicher Leistung.

Welche Fortschritte der Betrieb der Ilseder Hütte in der Vermehrung der Erzeugung und in der Verminderung der Kosten derselben gemacht hat, lehrt folgende Zusammenstellung der Betriebsnachweise für die 20 Jahre von 1867 bis 1887:

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 765.
2) Stahl und Eisen 1888.

Verhüttungskosten von 10000 Kilogrm. Erz.

	100000 Kilogrm. Erz kosten	Koks-Verbrauch				Heizkohlen-Verbrauch				Temperatur des Gebläsewindes	Hüttenlöhne	Verbrauch an sonstigen Materialien u. laufenden Reparaturen	Erzeugtes Roheisen aus 10000 Kilogrm. Erz	Durchschnittliche Tagesproduktion eines Hochofens	Herstellungskosten von 1000 Kilogrm. Roheisen
		Selbst hergestellte Koks	Zugekaufte Koks	Gesammt-Koks-Verbrauch	Durchschnittlicher Aschengehalt	Wirklicher Kohlen-Verbrauch	Kohlenwerth der verbrauchten Koksofen-Gase	Gesammt-Verbrauch an Kohlen und Koksofen-Gasen	Aschengehalt der verbrauchten Kohlen						
	Mark	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Proc.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Proc.	Celsius Grade	Mark	Mark	Kilogr.	Kilogrm.	Mark
1867	11,05	—	4641	4641	—	1422	—	1422	—	—	13,85	5,20	3368	32 660	41,96
1868	10,62	—	4359	4359	—	1188	—	1188	—	222	11,72	4,17	3516	52 681	35,77
1869	12,00	—	4271	4271	10,00	1175	—	1175	11,10	225	12,21	4,02	3615	61 530	35,46
1870	14,28	—	4357	4357	11,56	1453	—	1453	13,03	257	12,60	4,02	3660	71 611	36,96
1871	15,72	—	4325	4325	13,58	1317	116	1433	13,77	296	13,59	4,71	3550	68 400	43,90
1872	18,97	1273	3051	4324	14,10	1102	350	1452	14,20	301	14,40	5,10	3627	72 358	47,51
1873	20,22	1320	3241	4561	14,17	1231	368	1599	13,90	285	16,80	6,56	3696	73 997	64,62
1874	19,95	1389	2786	4175	13,10	714	445	1159	11,50	271	16,47	5,22	3705	76 441	47,94
1875	25,42	1820	2437	4257	12,40	257	565	822	9,05	307	14,58	4,01	3712	79 429	39,04
1876	25,92	1970	2127	4097	11,81	48	656	704	9,07	345	13,12	3,51	3688	76 114	33,40
1877	25,80	1925	2042	3967	10,30	—	638	638	8,14	340	11,78	3,22	3675	84 634	29,67
1878	26,05	1738	1908	3646	10,60	5	632	637	8,30	420	10,79	2,98	3621	95 045	27,88
1879	22,67	1578	1892	3470	10,20	—	626	626	8,50	402	10,15	2,90	3646	105 005	25,20
1880	26,59	1477	2015	3492	8,90	—	610	610	7,60	402	10,10	3,13	3614	109 578	27,33
1881	25,55	2018	1423	3441	9,50	14	752	766	7,70	442	10,33	3,62	3568	115 657	27,61
1882	25,88	1683	1718	3401	9,50	144	565	709	8,30	480	9,72	3,47	3547	125 767	28,97
1883	26,00	1689	1799	3488	9,30	184	503	687	8,60	452	9,78	3,50	3613	139 057	29,38
1884	25,56	2075	1399	3474	8,90	154	560	714	8,20	456	9,93	3,18	3644	140 174	26,99
1885	24,26	2325	909	3234	8,76	11	695	706	7,80	455	9,52	3,02	3577	143 767	24,95
1886	22,44	2606	594	3200	9,03	48	831	879	7,20	428	9,71	2,89	3655	142 100	23,81
1887	24,18	2440	585	3025	8,67	0,5	747	747,5	7,42	453	8,79	2,42	3557	156 160	23,01

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die Erzeugungskosten von 1 Tonne Roheisen in den Jahren 1867 bis 1887 von 41,96 Mark auf 23,01 Mark, d. h. um 82 Proc. der jetzigen Kosten fielen, obgleich in derselben Zeit die Kosten von 10 Tonnen Erz von 11,05 Mark auf 24,18 Mark, also um 118 Proc. stiegen. Während ferner im Jahre 1867 auf 1 Tonne Roheisen noch 1422 Kilogrm. Heizkohlen gebraucht wurden, ist dieser Verbrauch im Jahre 1887 auf 0,5 Kilogrm. heruntergegangen. Seit 1871 ist der nöthige Dampf, ausser durch Verbrennung von Hochofengasen, mehr und mehr durch Koksofenabhitze erzeugt; zugleich aber ist der Dampfverbrauch durch Anwendung verbesserter Maschineneinrichtungen wesentlich vermindert, so dass der entsprechende Kohlenverbrauch, welcher sich aus der Wasserverdampfung durch Koksofenabhitze und durch Hochofengase berechnen lässt, jetzt etwa 747 Kilogrm. betragen würde. Im Jahre 1867 betrug der Koksverbrauch für 1 Tonne Roheisen 1348 Kilogrm., im Jahre 1887 dagegen nur 851 Kilogrm.; derselbe ist also um 58 Proc. des jetzigen Verbrauchs niedriger geworden; dagegen stieg die im Jahre 1867 durchschnittlich täglich erzeugte Menge von 32 660 Kilogrm. Roheisen auf 156 160 Kilogrm. im Jahre 1887, oder um 478 Proc. der früheren Erzeugung. — Der Hochofen II erzeugte 1887 durchschnittlich täglich 154 713 Kilogrm. und der Hochofen III sogar 157 608 Kilogrm.; letzterer also 1103 Tonnen durchschnittlich in jeder Woche des Jahres 1887; beide Hochöfen zusammen erzeugten in diesem Jahre 113 997 354 Kilogrm. — Verbraucht wurden dazu 320 488 615 Kilogrm. Erze und Schlacken, sowie 10 750 Kilogrm. Alteisen; nach Abzug des letzteren ergibt sich ein Ausbringen von 35,57 Proc. Die Ergebnisse dieser deutschen Hütte sind viel günstiger, als diejenigen der amerikanischen Werke, z. B. South Chicago. Der Ofen VII dieses Werkes erzeugte täglich durchschnittlich 200 Tonnen Roheisen bei einem Ausbringen von 54,3 Proc. auf den Möller und einem Koksverbrauch von 867 Kilogrm. auf 1000 Kilogrm. Roheisen. Dieser Ofen verschmolz also täglich nur 368 Tonnen Erze und verbrauchte dazu 173,4 Tonnen Koks, während der Hochofen II in Ilsede täglich 443 Tonnen Erze verschmolz und dazu nur 134 Tonnen Koks verbrauchte. — In Ilsede wurden 1887 auf 96961,2 Tonnen Koks 320488,6 Tonnen Beschickung gesetzt, d. h. auf 100 Kilogrm. Koks der aussergewöhnliche hohe Satz von 330 Kilogrm. Beschickung, während in South Chicago auf 100 Kilogrm. Koks nur 190 Kilogrm., d. h. nur 57 Proc. der Menge wie in Ilsede gesetzt werden konnten. Diese schweren Sätze konnten gesetzt werden, obgleich der Wind durchschnittlich nur 453° heiss war. Die Beschickung wird in Ilsede zusammengesetzt aus thonigen und kalkigen Eisensteinen der eigenen, nahe bei der Hütte gelegenen Gruben. — Die Eisensteine haben folgende Zusammensetzungen (s. Tabelle S. 259).

Aus dieser Beschickung wird ein Roheisen dargestellt, welches für Flusseisenerzeugung nach der basischen Methode ausgezeichnet geeignet ist. Durchschnittlich besteht das Roheisen ausser Eisen aus 3,22 C; 2,92 P; 2,38 Mn; 0,049 S und 0,108 Si. Die dabei fallende Schlacke

Name der Grube:	Adenstedt Thonerz	Bülten Kalkerz	Mathilde Thonerz	Mathilde Kalkerz	Gewaschener Eisenstein von Bülten	Gewaschener Eisenstein von Mathilde	Georg Friedrich
Kieselsäure . . .	8,74	4,42	10,17	7,88	4,74	6,27	22,97
Thonerde . . .	3,51	0,82	3,36	3,71	5,58	5,43	5,26
Eisenoxyd . . .	57,92	47,10	59,43	49,16	54,46	60,87	52,99
Manganoxyd . .	10,32	7,15	1,28	1,34	9,28	0,83	0,62
Kalkerde . . .	6,28	17,03	8,21	15,58	7,97	7,48	3,21
Magnesia . . .	0,74	0,65	0,69	0,52	—	0,51	0,22
Phosphorsäure . .	2,65	2,68	4,41	3,76	3,21	4,63	1,64
Glühverlust . . .	9,84	20,03	11,99	17,18	14,58	13,55	12,83
Gehalt an Eisen .	40,54	32,97	41,99	34,41	38,11	42,61	37,06
„ „ Mangan .	6,52	4,51	0,80	0,84	5,86	0,52	0,39
„ „ Phosphor	1,15	1,17	1,95	1,64	1,40	2,02	0,72

aus 30,24 SiO_2; 0,82 FeO; 11,90 Al_2O_3; 9,31 MnO; 40,50 CaO; 1,90 MgO; 0,71 Phosphorcalcium (?) oder phosphorsaurem Kalk (?) und 3,82 CaS. Die aussergewöhnlich günstigen Materialverhältnisse der Ilseder Hütte werden unterstützt durch ausgezeichnete Einrichtungen und ebenso tüchtige und sparsame Betriebsleitung. Infolge dieser letzteren Umstände betrugen die Arbeitslöhne auf 1 Tonne Roheisen im Jahre 1887 nur 2,47 Mark, die gesammten Erzeugungskosten nur 23,01 Mark.

IV. *Eisengiesserei.*

Beim Kupolofen von J. Hansen (*D. R. P. Nr. 43 898) soll die abfliessende Schlacke und das Eisen zur Luftvorwärmung verwendet werden (?).

Beim Schachtofen von J. E. Bott, S. J. Hackney und W. Craven (*D. R. P. Nr. 41 911) soll ein abstellbarer Hilfsofen zum Vorwärmen des Schachtofens verwendet werden.

Die Vorrichtung von F. A. Herbertz (D. R. P. Nr. 42 580) um die Hitze des Ofenschachtes zur Erhitzung von Luft nutzbar zu machen, besteht aus einer oder mehreren als Lufterhitzer dienenden Kammern, welche oben auf dem Schachte als Fortsetzung desselben oder oben an dem Schacht an Stelle bisheriger Scharmotteausmauerung angebracht sind und entweder durch ein System von innerhalb oder ausserhalb der Ausmauerung angeordneten Röhren, oder durch einen oder mehrere Kanäle mit der Schmelzzone in Verbindung stehen [1].

Das Schmelzen von Schmiedeisen- oder Stahlabfällen

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *193.

im Kupolofen unter Zusatz von Ferrosilicium wird von F. Gautier[1]) empfohlen, von H. Paul[2]) aber als zu theuer verworfen.

Zur Herstellung von Gussformen für Eisengiessereien empfehlen O. Hofmann und P. Linke (D. R. P. Nr. 45 021) folgende Legirung, welche sich durch geringe Oxydirbarkeit, grosse Festigkeit und Härte auszeichnen soll:

100	Th.	10proc. Aluminiumbronze,
2	„	Zink,
0,5	„	Mangan,
1,5	„	Blei,
2	„	Zinn,
0,25	„	Phosphor.

Der Zusatz von Blei bedingt angeblich das Reinigen und die Wohlfeilheit des Metalles, während Zink einen leichten Fluss der Legirung bewirkt; die Zusätze von Zinn, Mangan und Phosphor ergeben die nöthigen Eigenschaften in Bezug auf Härte, Elasticität und Festigkeit. Der Schmelzprocess wird so lange fortgesetzt, bis die Legirung einen Schmelzpunkt von 800° erreicht hat, worauf dieselbe in Formblöcke ausgegossen wird. Um jedoch ein sehr reines und gleichmässiges Metall zu erzielen, wird die erhaltene Legirung noch einer mehrmaligen Umschmelzung unterworfen. Die so gewonnene Legirung lässt sich leicht bearbeiten und nimmt eine hohe Politur an. Bei einem specifischen Gewicht von 8,3 hat sie eine Härte von 3,4, eine Zugfestigkeit von 78,3 k/qc., Schmelzpunkt von 800°.

Um Spitzen, Gewebe, Gräser, Blätter u. dgl. so zu verkohlen, dass sie zur Hervorbringung von Abdrücken in geschmolzenen Metallen benutzt werden können, ohne dass ihre Form durch die Hitze leidet, bestäubt A. E. Outerbridge[3]) dieselben mit Kohle und packt sie mit gepulverten Kohlen in eine Retorte. Nachdem diese bei 150° einige Stunden erhitzt ist, wird sie in ein schwaches Feuer gebracht, welches allmählich verstärkt wird, so dass die Retorte 2 Stunden der Glühtemperatur ausgesetzt ist.

Nach H. Wedding[4]) verdient dieses Verfahren die Aufmerksamkeit der Flusseisenfabrikanten. Nicht nur, dass man mit Anwendung richtig verkohlter Einlagen Spaltungen und Theilungen in Gussstücken, z. B. in der Nabe von Rädern, Trennung von zwei Riemenscheibenhälften, hervorrufen kann, die Methode wird auch die Nützlichkeit gewähren, im Innern blasenfreie und dichte Gussblöcke (Ingots) zu erzielen. Da die nach dem angegebenen Verfahren verkohlten Gewebe eine so grosse Festigkeit besitzen, dass sie sich quer durch eine Form straff anspannen lassen, und da sie ausserdem schlechte Wärmeleiter sind, also nicht das Metall vorzeitig abkühlen, so ist es wahrscheinlich, dass sich die Gas-

1) Iron 1888; Stahl und Eisen 1888 S. 541.
2) Zeitschrift d. oberschles. Berg- u. Hüttenm. Ver. Juli 1887.
3) Journ. Frankl. Inst. 124 S. 393.
4) Stahl und Eisen 1888 S. 9.

blasen, welche von absorbirten oder bei der Erstarrung entwickelten Gasen herrühren, gerade wie bei der Eisbildung, an den eingehängten oder eingespannten Fäden ansammeln, und wenn sie nicht aufsteigen, dort festgehalten bleiben. Wenn daher in eine Blockform von grossem Querschnitt ein senkrechtes Kreuz von verkohlten Geweben eingespannt wird, vielleicht am Schnittpunkte durch Dochte verdickt, so werden beim Erstarren vier leicht trennbare Blöcke gebildet, an deren aneinanderstossenden Oberflächen die dann unschädlichen Blasenräume sich vorfinden. Ebenso werden sich blasenfreie Rohre giessen lassen, wenn um die Achse der Gussform ein schlauchartiges, verkohltes Gewebe ausgespannt wird. Nach dem Erstarren entsteht ein Rohr und ein daraus entfernbarer, massiver Metallkern. Die Blasenräume werden sich wieder auf der Innenseite des Rohres und auf der Aussenseite des Kerns finden. Die Gasblasen mögen sich auf diese Weise zwar nicht ganz entfernen lassen, sie werden sich aber voraussichtlich vermindern, und der Rest wird, da er an der Oberfläche erscheint, unschädlich für die Fabrikate bleiben.

B. Reinigung des Eisens, Stahl.

Husgafvel's Verfahren aus Erzen unmittelbar Stahl und schmiedbares Eisen herzustellen bespricht Leo[1]).

Puddelöfen mit Gasfeuerung haben sich nach J. Pacher[2]) vielfach bewährt.

Ueber die Betriebsergebnisse des Pietzka'schen Dreh-Puddelofens berichtet Meier[3]). In Witkowitz bestehen jetzt schon 7 solcher Oefen, in Zawadzki (Zweighütte der Friedenshütte) sollen dem einen vorhandenen jetzt noch 7 zugefügt werden. In einem gewöhnlichen Ofen in Zawadzki werden in 12 Stunden 2000 Kilogrm. Rohschienen mit 3 Arbeitern erzeugt, in dem Drehofen dagegen in 12 Hitzen zu 500 Kilogrm. 6000 Kilogrm. Rohschienen mit 6 Arbeitern. Der Kohlenverbrauch war schon bei der älteren unvollkommenen Gasfeuerung der Drehöfen auf 60 Proc. des gewöhnlichen Puddelofens herabgegangen, und man hofft ihn um weitere 20 Proc. bei der neuen Feuerung zu bringen, was nicht unwahrscheinlich ist, denn die Planrostfeuerung der alten Oefen mit Stückkohlen ist sehr unvortheilhaft. Das Gewölbe hält viele Monate Stand und nur die mittlere Feuerbrücke bedarf alle 4 Wochen einer Ausbesserung. Das Anheizen des Ofens nach einem Stillstand (Sonn- und Feiertags) erfordert nur 5 Stunden. Allerdings sind die Generatorgase auch sehr günstig zusammengesetzt. Ihre mittlere Zusammensetzung ist (angeblich!) folgende:

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 453; vgl. J. 1887. 343.
2) Stahl und Eisen 1887 S. 820.
3) Glaser's Annal. 1888 Heft 8.

	Einfache Oefen						Drehöfen						Gasdrehöfen					
	Zahl der Schichten	Zahl der Sätze	Grösse des Einsatzes Kgr.	Erzeugung Tonnen	Abbrand Proc.	Kohlenverbrauch Proc.	Zahl der Schichten	Zahl der Sätze	Grösse des Einsatzes Kgr.	Erzeugung Tonnen	Abbrand Proc.	Kohlenverbrauch Proc.	Zahl der Schichten	Zahl der Sätze	Grösse des Einsatzes Kgr.	Erzeugung Tonnen	Abbrand Proc.	Kohlenverbrauch Proc.
Erster Monat	46	322	300	87,6	9,3	105,6	46	598	500	279,3	6,6	67,3	36	468	500	240,2	—	44,8
Zweiter Monat	52	364	300	98,6	9,8	106,9	52	676	500	314,4	6,1	65,8	50	650	500	337,0	—	42,4

Kohlensäure	1,4	Proc.
Schwerer Kohlenwasserstoff	0,4	„
Leichter „	2,3	„
Kohlenoxyd	27,8	„
Wasserstoff	8,9	„
Sauerstoff	1,4	„
Stickstoff	57,8	„

Wenn man gleichzeitig einen geringeren Abbrand festgestellt haben will, so darf nicht vergessen werden, dass bei einer Oxydationsarbeit, wie es der Puddelprocess immer sein muss, die fremden Elemente des Roheisens, nämlich Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel und der grösste Theil des Kohlenstoffs oxydirt und daher entfernt werden müssen. Unter deren Menge kann also der Abbrand nie herabgehen. Freilich kann noch mehr Eisen oxydirt werden, als neben Mangan zur Bildung eines Singulosilicats verwerthet werden muss, indessen das kommt auch beim gewöhnlichen Puddelprocess stets mit der Garschlacke wieder zur Verwendung. Der Unterschied liegt nur in der Temperatur. Je höher die Temperatur, um so mehr Schrott (Eisenabfall) lässt sich verwerthen. Rechnet man letzteren nicht, so kann natürlich kein Verlust, ja sogar ein Mehrausbringen, als der Einsatz betrug, festgestellt werden. Die nebenstehende Uebersicht gibt den Vergleich des Erfolges in den gewöhnlichen Puddelöfen, den Drehöfen mit Steinkohlenfeuerung und den Drehöfen mit Gasfeuerung in zwei Monaten in Witkowitz nach Angabe des Hrn. Pietzka.

Zur Herstellung von Schweissstahl will E. D. Wassel (*D. R. P. Nr. 42 671) einen schwingenden Ofen verwenden, dessen aus Kesselblech hergestellte Unterwand mit einem aus Eisenerz und gepulverten feuerfesten Ziegeln hergestellten Futter ausgekleidet ist; die zu behandelnden Eisenstücke werden bis zur Kirschrothglut erhitzt, dann mit geschmolzener Schlacke bedeckt und weiter erhitzt, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht ist.

Eisenfeinofen. W. Jukes, W. H. Glover und F. Bosshardt (D. R. P. Nr. 43 730) halten das Bessemerverfahren, bei

welchem das geschmolzene Eisen von dem Sammler des Kupolofens in den Verwandler (Converter) gebracht wird, namentlich für kleinere Mengen nicht vortheilhaft. Sie empfehlen statt dessen die Verwendung von zwei Kupolöfen in Verbindung mit einem Sammler, so dass die in den Kupolöfen geschmolzene Eisenmasse der Wirkung eines durch den gelochten Steg eingeblasenen Luftstrahles ausgesetzt wird [1]).

Bessemerbirne. Nach J. W. Bookwalter (Engl. P. 1888 Nr. 6952) soll die Luft so eingeblasen werden, dass gleichzeitig eine Bewegung des Eisens in senkrechter und wagrechter Richtung entsteht. Es sollen hierdurch Wallungen und in Folge dessen Vermischen der Schlacke mit dem Metall vermieden werden [2]).

Beim Kleinbessemern sind nach J. Hardisty [3]) die Produktionskosten zwar höher als bei den grossen Bessemerbirnen, das Eisen liefert einen weniger siliciumhaltigen Stahl, mag man seitlich oder von unten blasen. Der grössere Metallverlust bei kleinen Birnen wird oft reichlich durch die Ersparniss an Gebläse und feuerfesten Steinen aufgewogen.

Das basische Verfahren in Longwy beschreibt Mussy [4]). Das Stahlwerk besitzt drei Birnen mit kegelförmigem Hals, welche den Wind von unten erhalten; jede fasst 15 Tonnen und wiegt sammt Auskleidung etwa 100 Tonnen. Sie besteht aus 4 Theilen; den Haupttheil bildet ein 3,20 Meter weiter und 2,50 Meter hoher Blechcylinder, in der Mitte mit einem gusseisernen Gürtel und Zapfen daran. An diesen Theil ist einerseits ein 2,18 Meter hoher und am dünnen Ende 1,25 Meter weiter abgestumpfter Kegel, andererseits ein 0,62 Meter hoher Kegelstumpf angenietet, welcher den Cylinder mit dem gussstählernen, 1,60 Meter weiten und 0,35 Meter hohen Windkasten verbindet. In 24 Stunden werden etwa 250 Tonnen Stahl gewonnen. Nach jeder Operation wird eine Probe direkt ausgeschmiedet und daraus zwei 16 Millim. starke, 100 Millim. lange Bolzen und zwei Stäbe von 30×30 und 10×30 Millim. hergestellt. Jene werden auf Zugwiderstand nach dem Glühen oder nach dem Härten in kaltem Wasser probirt und diese gehärtet gebogen. Das Härten macht weichen Stahl sehnig mit faserigem Bruch und erhöht den Widerstand; in harten Sorten verschwindet das Korn vollständig. Kohlenstoff und Phosphor werden nach Eggertz' Verfahren bestimmt und Mangan nach Osmond. Die verschiedenen Stahlnummern besitzen folgende Eigenschaften und Durchschnittsgehalte:

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *652.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *608.
3) Revue univers. des mines 21 S. 414.
4) Bullet. de la Soc. l'industr. minér. 1887 S. 1467; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 431.

Nr.	Festigkeit k/qmm		Dehnung Proc.		Kohlenstoff		Phosphor		Mangan	
1 hart . .	75 bis	70	12 bis	14	0,30 bis	0,35	0,08 bis	0,10	1,00 bis	1,10
2 „ . .	70	65	14	16	0,26	0,30	0,08	0,10	0,85	1,00
3 halbhart .	65	60	16	18	0,22	0,26	0,08	0,10	0,70	0,85
4 „ .	60	55	18	20	0,18	0,22	0,08	0,10	0,60	0,70
5 weich .	55	50	20	22	0,15	0,18	0,08	0,10	0,50	0,60
6 „ .	50	46	22	24	0,10	0,15	0,08	0,10	0,60	0,80
7 sehr weich	46	42	24	26	0,09	0,10	0,08	0,10	0,40	0,60
8 extra „ .	42	38	26	28	0,08	0,09	0,05	0,08	0,25	0,40
9 Special Longwy	—		—		0,08		0,03	0,05	0,20	0,35

Das Thomasmetall hat neuerlich allmählich das Stabeisen verdrängt, besonders in Westfalen; nur Tiegel- und Martinstahl hält sich noch, zumal letzterer die Thomasabfälle mit verwerthen kann. Stahlwerk Rothe Erde bei Aachen liefert jährlich mit 3 Birnen zu 10 bis 12 Tonnen etwa 100 000 Tonnen aus luxemburger Roheisen; fast genau so viel die rheinischen Stahlwerke zu Ruhrort mit 2 Thomas-Apparaten, 2 Bessemerbirnen und 4 Siemens-Martinöfen. Der Phönix mit 3 Thomas-, 2 Bessemer- und 2 Martinöfen liefert dieselbe Menge, aber 75 Proc. desselben nach Thomas. Hösch bei Dortmund gewinnt etwa 80 000 Tonnen und Hörde monatlich über 7000 Tonnen Thomasstahl, 2000 Tonnen Martinmetall und nur 1000 Tonnen Puddeleisen, während das Bessemern fast ruht. Die Dortmunder Union ferner producirt monatlich 3000 Tonnen gewöhnliches und 7000 Tonnen fast ausschliesslich Thomaseisen, aus dem luxemburger nahestehenden Roheisen mit 2,5 Proc. Phosphor, Peine bei Hannover erbläst monatlich 5 bis 6000 Tonnen Thomasmetall aus Spiegeleisen von Ilsede mit Spuren von Silicium und wenigstens 3 Proc. Phosphor und Mangan; hier scheint das Flusseisen das alte Schweisseisen am vollkommensten zu ersetzen und steht dem schwedischen Eisen gleich. Nur der Tiegelstahl widersteht für Kriegsmaterial heute noch dem Thomaseisen. — In Frankreich hat sich der Thomasprocess viel langsamer entwickelt, obgleich dessen Osten dieselben Erze wie Luxemburg und die benachbarten Reichslande besitzt. Nur in Longwy, Joeuf und Valenciennes existiren 3 grosse Anlagen, die den inländischen Bedarf nahezu decken; erst neuerlich folgte Creuzot, verbraucht sein Metall aber allein. Eiserne Schwellen kennt Frankreich noch nicht; vielleicht werden sie auch dort einmal zur Geltung kommen. Man misstraut dem entphosphorten Metall hier noch infolge des früheren spröden Puddeleisens. — Gegen den Zug bewährt sich das Thomaseisen jetzt ebenso gut wie Bessemer- und Martinmetall; es ist gewöhnlich weicher und trägt bei gleicher Verlängerung 1 bis 2 Kilogrm. weniger wie diese. Aber dieser Process ist hier eben noch neu, und eine sorgsame Betriebsleitung und angemessene Zuschläge werden auch Produkte zu Kriegszwecken erreichen lassen. Bessemer- und Martinstahl lässt sich nur in Oel härten, während reiner Thomasstahl in Wasser beliebig stark ohne jeden Nachtheil gehärtet werden kann. Er wird nicht spröde oder brüchig, sondern sehnig

und von dem Gefüge wie das alte mit Holz aus Holzkohlenroheisen gereinigte Holzkohleneisen der Pyrenäen, der Dauphiné und der Steiermark. Aber dieses Härtungsverhalten bleibt noch mehr zu ergründen. Auch der Name entphosphortes Metall ist viel unpassender wie z. B. Flusseisen oder jede andere Bezeichnung, da den Ingenieur nicht der Ursprung des Materiales, sondern lediglich dessen Qualität interessirt. — Anfangs gewann man das harte, kieselreiche, unschweissbare Bessemermetall aus besonderen Erzen, sogenannten Stahlerzen; dann producirte Belgien besonders ein reineres Metall, welches sich schwer von Martin-, sogar von Thomasstahl unterscheiden lässt. Der kieselige Martinboden brauchte reine phosphorfreie Rohstoffe, aber der basische Apparat verarbeitet unreinere, mehr oder weniger phosphorhaltige Stoffe und jetzt reinigt man Bäder mit sogar 1 Proc. Phosphorgehalt.

Das basische Verfahren bespricht auch G. Bressou[1]). Beachtenswerth sind folgende Härtescalen der Société des Forges et Aciériés du Nord et de l'Est.

Nr.		Härtung	Festigkeit k/qmm		Dehnung Proc.		Kohlenstoffgehalt	
1	extra hart	besonders	80 bis	105	9 bis	5	0,65 bis	0,80
2	sehr „	sehr gut	75	80	12	9	0,60	0,50
3	hart	gut	70	75	15	12	0,50	0,45
4	„	nimmt Härtung an	65	70	18	15	0,45	0,35
5	halbhart	desgl.	60	65	20	18	0,35	0,30
6	weich	wenig	55	60	22	20	0,30	0,25
7	„	nimmt keine	50	55	24	22	0,25	0,20
8	sehr weich	Härtung an	45	50	26	24	0,20	0,15
9	extra „	wird rissig	40	45	28	26	0,15	0,10
10	extr. extr. weich	durch Härtung	35	40	32	28	0,10	0,05

Martinstahl. Einen Entwurf zur Anlage einer Martinstahlhütte gibt W. Schmidhammer[2]). — R. M. Daelen[3]) und J. H. C. Steffen[4]) machen Bemerkungen dazu. (Vgl. J. 1887. 348.)

Flusseisenerzeugung durch den basischen Process. Nach P. C. Gilchrist (D. R. P. Nr. 43 623) soll ein basisch ausgefütterter Siemens-Martin-Ofen mit Roheisen und Kalk oder Kalkstein in der üblichen Weise, aber ohne Zusatz von Abfalleisen beschickt werden, auch soll das Verhältniss von Kalk geringer sein als es gewöhnlich angewendet wird oder als nothwendig wäre, um die Roheisenpost ganz zu reinigen. Während diese geschmolzen wird, bläst man in einer basisch ausgefütterten Bessemerbirne genügend viel phosphorhaltiges Roheisen, um den Rest der Post für den Siemens-Martin-Ofen zu bilden. Es wird ein beträchtlicher Ueberschuss an Kalk in der Birne zugesetzt. Wenn auf diese Weise die Post auf 75 Proc. Roheisen,

1) Rev. univers. 1888; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 629.
2) Stahl und Eisen 1888 S. *369.
3) Stahl und Eisen 1888 S. 449.
4) Stahl und Eisen 1888 S. 834.

welches auf der Sohle des Siemens-Martin-Ofens geschmolzen wird, und 25 Proc. Metall gebildet wird, das in geschmolzenem Zustande aus der basischen Birne zugesetzt wird, wobei das verwendete Roheisen etwa 0,5 bis 1 Proc. Silicium und etwa 2,5 Proc. Phosphor enthält, dann können zu dem Gewichte des in dem Ofen geschmolzenen Roheisens 5 bis 10 Proc. seines Gewichtes an Kalk in Form von Kalkstein und zu dem in der basischen Birne geblasenen Roheisen etwa 20 Proc. seines Gewichtes an Kalk hinzugesetzt werden. Wenn das Metall in dem Siemens-Martin-Ofen geschmolzen ist, oder so lange es sich noch in halbgeschmolzenem Zustande befindet, wird in den Ofen das geblasene Metall aus der Bessemerbirne einschliesslich der Schlacke abgelassen, welche, obwohl in vollkommen erhitzter oder flüssiger Beschaffenheit, doch eine Menge von freiem oder unverbundenem Kalk enthält, welcher zur Reinigung des Eisens in dem Siemens-Martin-Ofen dient.

Bei dem Stahlschmelzofen von J. Riley (Engl. P. 1888 Nr. 2896 u. 2899) ist die den basischen Herd *a* (Fig. 65) von den sauren Ofenwandungen *b* trennende Schicht *c* aus neutralen Stoffen so angebracht, dass sie vom Mauerwerk nicht belastet wird.

Beim Schmelzofen von F. Siemens (Amer. P. Nr. 386 935) ist der tiefe Herd in einen Blechkasten eingebaut, welcher am oberen Rande mit Consolen *a* (Fig. 66 u. 67) versehen ist. Diese tragen einen ⌊-Ring, auf welchen sich das Gewölbe des Ofens aufbaut. Der zwischen dem Ring und dem oberen Herdrand bleibende Raum wird mit Steinen

Fig. 65.

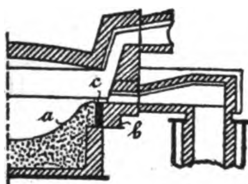


Fig. 66.

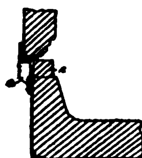
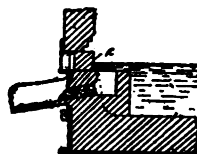


Fig. 67.

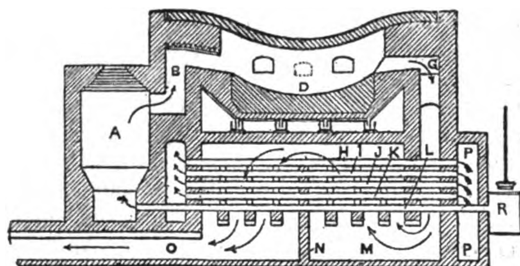


vermauert, welche durch hinter die Consolen geschobene Schienen gehalten werden können. Gegenüber den Gaskanälen hat der Herd ein tiefgelegenes Abstichloch zum Entleeren der ganzen Post. 2 andere höher gelegene Abstiche gestatten, nur einen Theil der Post abzuzapfen. Die letzteren Abstiche haben entweder die gewöhnliche Anordnung oder es ist hinter denselben eine kleine Wand angebracht (Fig. 67), wodurch man das Abstichloch selbst tiefer als gewöhnlich legen kann. — Beim Betrieb wird eine Post niedergeschmolzen, bis sie den ganzen Herd füllt. Dann zapft man durch einen der oberen Abstiche so viel Metall ab, als man gebraucht, lässt aber den Haupttheil der Post im Herd zurück. Man setzt dann zu dieser wieder neues Material hinzu und zapft nach Niederschmelzung desselben wieder dieselbe Menge ab u. s. f. Dadurch wird der eigentliche Herd länger erhalten, während nur die leicht auswechselbare Zone *c* zerstört wird. Auch enthält die nach dem Abstich

im Herd zurückbleibende Post noch eine so grosse Wärmemenge, dass die Hitze der einzelnen Abstiche eine gleichmässigere wird.

Bei dem Herdschmelzofen von H. Burrows, Plumstedd (Engl. P. 1887 Nr. 8207) treten die Heizgase aus dem Generator *A* (Fig. 68) durch den Kanal *B* in den Schmelzraum *D*. Die Verbrennungsprodukte gelangen durch den Kanal *G* in den Regenerator *M*, welcher sich unter dem Herde *D* befindet und durch die Scheidewand *N* in 2 Hälften getheilt ist, geben ihre Wärme an die Wandungen der Rohre *H* bis *K* ab und entweichen bei *O* in den Schornstein. Die Luft tritt von aussen in die Kammer *P*, durchzieht die Röhren *H* bis *K*, und tritt, stark vorgewärmt, im Kanale *B* mit dem Generatorgase zusammen. Die zur Vergasung bestimmte Luft tritt durch den Regler *R* und Rohr *L* in den Generator *A*. (Vgl. J. 1887. 340.)

Fig. 68.



Die drei Siemens-Martin-Oefen des Eisenwerkes Risa haben nach Mittheilungen von Hallbauer[1]) basisches Futter. Jeder Ofen fasst 10 Tonnen Einsatz; die Rückenwände an der Abstichseite sind aus Chromerzstücken gemauert, sonst wird Dolomit verwendet. Hallbauer nimmt an, im Ofen herrsche eine Temperatur von 4000°. (In Wirklichkeit sind es wohl kaum 2000°.)

Der Martinprocess wird nach F. Kupelwieser[2]) den Windfrischprocess (Bessemer) in vielen Fällen verdrängen, wenn er als Flammofenfrischprocess unmittelbar an den Hochofenprocess angeschlossen wird. (Vgl. J. 1887. 356.)

Nach K. Sorge[3]) steht dem Thomas- und dem Flammofenverfahren (namentlich dem basischen) die grösste Zukunft bevor (J. 1887. 354); dem ersteren für die Massenerzeugung aller Art (namentlich von Schwellen, Drahtknüppeln, Schienen, Baueisen), dem letzteren überall, wo in erster Linie vorzügliche Qualität, Weichheit und Gleichartigkeit des Materiales verlangt werden; vor allem werden Bleche aus dem im basischen Flammofen erzeugten Flusseisen grosse Anwendung finden, wenn die Ueberzeugung von der thatsächlich vorzüglichen Beschaffenheit noch mehr in den Kreisen der Abnehmer sich Bahn gebrochen hat. Gegenüber dem Bessemereisen hat das Thomaseisen bereits ein ausser-

1) Civilingen. 1888 S. 635.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 227.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 455.

ordentliches Uebergewicht erlangt, denn während in Deutschland-Luxemburg 1884 486 000 Tonnen Bessemereisen und 488 000 Tonnen Thomaseisen erblasen wurden, stellen sich diese Zahlen für das abgelaufene Jahr 1887 auf 432 000 Tonnen Bessemereisen und 1 076 000 Tonnen Thomaseisen. — Will man auch dem kleinen Rückgang der Bessemerproduktion keine Bedeutung beimessen, so spricht die Verdoppelung der Thomaserzeugung um so deutlicher. — Thomaseisen muss schon deshalb im Hochofen billiger erblasen werden, weil der für das Bessemereisen nothwendige Siliciumgehalt nur unter bedeutendem Koksaufwande gewonnen werden kann, während der Phosphor ganz von selbst an das Eisen geht. Die Schwierigkeiten der basischen Ausfütterung sind als überwunden zu bezeichnen, und so darf man wohl sagen, dass dem Thomasmateriale gegenüber dem Bessemerstahl die Zukunft gehört, obgleich selbstverständlich Besitzer von phosphorfreien reichen Erzen deshalb doch noch nach dem alten Verfahren arbeiten werden. — Die Kleinbessemerei kann nie mit den grossen Betrieben in Wettbewerb treten wollen. Unter besonderen örtlichen Verhältnissen und für Anlagen, wo es auf allerbeste Qualität weniger ankommt (z. B. Nagelfabriken), wo man für eine grössere Anlage nicht genug Bedarf hat, ist sie unter Umständen aber sehr vortheilhaft.

Stahlerzeugung. H. M. Howe[1]) bespricht ausführlich (aber ohne Quellenangaben) die bekannten Vorgänge bei der Stahlerzeugung. Ueber den Einfluss des Kohlenstoffgehaltes auf die Festigkeit des Stahls stellt er folgende Tabelle auf (hier umgerechnet auf Kilogrm. und Quadratmillim.):

Kohlenstoff Proc.	Festigkeit k/qmm		Dehnung Proc.	
0,05	35 bis	46	—	—
0,10	35	49	17,5 bis	29,0
0,15	39	52	—	—
0,20	42	56	15,0	25,2
0,30	45	63	12,0	28,0
0,40	49	70	—	21,0
0,50	52	77	7,5	—
0,60	56	84	—	10,0
0,80	63	105	1,5	6,0
1,00	63	139	—	—
1,30	63	80	—	—

Das Verhalten des Arsens im Eisen untersuchten Pattinson und Stead[2]). Fast alles Arsen der Eisenerze geht beim Hochofenprocess in das Roheisen über; beim basischen und sauren Bessemerverfahren und beim Flammofenprocess wird Arsen nicht abgeschieden. Arsen und Eisen vereinigen sich sehr leicht zu Eisenarsenid, welches äusserst brüchig ist, gerade wie das Eisenphosphid; es kann deshalb kein Zweifel darüber herrschen, dass Arsen die Neigung besitzt, das

1) Engineering Mining Journ. 43 S. 225, 258 u. s. w.
2) Iron and Steel Inst. 1888; Stahl und Eisen 1888 S. 537.

Eisen zu schwächen. Wenn Arsen im Eisen in kleinen Mengen vorhanden ist, ist es jedenfalls in Form von unlöslichem Eisenarsenid vorhanden und nicht, wie der Phosphor, mit grösseren Mengen des Eisens verbunden. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass beim Auflösen von arsenhaltigem Stahl in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure das ganze Arsen als schwarzes unlösliches Eisenarsenid im Rückstand bleibt. Es kann daher nicht so schädlich wie Phosphor sein, sondern wird im weichen angelassenen Stahl dieselbe Rolle wie der Kohlenstoff spielen. Dieser befindet sich nämlich, wie F. Abel gezeigt hat, in Form eines höheren Carbid frei in der ganzen Masse des Stahls vertheilt. Bei Phosphor befindet sich nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ in diesem ungebundenen Zustand, der grösste Theil ist mit der Masse vereint. — Zu Bestimmungen des Arsens in Erzen werden 5 Grm. fein gepulvertes Erz in einer 200-Kubikcentim.-Retorte mit 50 Kubikcentim. starker Salzsäure übergossen; die Retorte wird an einen Liebig'schen Kühler angesetzt, eine Lösung von 1 Grm. reinem Eisendraht hinzugefügt und erhitzt. Es wird so lange destillirt, bis beinahe alle Salzsäure abgetrieben ist, dann werden 20 Kubikcentim. Salzsäure in die Retorte gegossen und destillirt; dies wird wiederholt. Der Zusatz von Eisenchlorür hat den Zweck, etwa vorhandene Arsensäure zu reduciren. Der Inhalt der Vorlage, welche das ganze Arsen hält, wird mit gleichen Mengen Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nachdem die Lösung damit gesättigt worden ist, wird dieselbe 12 Stunden an einem dunkeln Orte stehen gelassen; hierdurch wird alles Arsen als reines Trisulfid niedergeschlagen und als solches gewogen. Zur Entfernung mitgefallenen Schwefels wird das Sulfid mit Schwefelkohlenstoff behandelt. — Zur Bestimmung von Arsen in Eisen, Ferromangan u. dgl. werden 2,5 bis 10 Grm. mit so viel chlorsaurem Kali gemischt, als nöthig ist, um dasselbe vollständig zu oxydiren. Die Mischung wird dann mit 20 Kubikcentim. Wasser versetzt und kleine Mengen Salzsäure vorsichtig hinzugefügt, bis das Eisen vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird dann zum Zersetzen des Chlorats und zum Austreiben des Chlors erhitzt, in die Retorte gebracht und, wie oben angegeben, weiter behandelt. — Ist Arsen neben Phosphor vorhanden, so hält sowohl der Molybdän- als der Magnesianiederschlag Arsen, welches mitgewogen wird. Das Arsen muss deshalb vor der Fällung des Phosphors entfernt werden: 1. Die Probe wird mit genügender Menge Salzsäure oder Königswasser erhitzt und die Kieselsäure abgeschieden. Das Filtrat der Kieselsäure wird unter Zusatz einer Lösung von 1 Grm. reinem Eisendraht in Salzsäure zur Trockne eingedampft, darauf Salzsäure hinzugefügt, nochmals eingedampft und dies nochmals wiederholt; hierdurch wird das gesammte Arsen als Trichlorid verflüchtigt. 2. Das Filtrat der Kieselsäure wird mit Natriumsulfit gekocht, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt; das hierdurch niedergeschlagene Arsen wird abfiltrirt, das Filtrat ganz wenig oxydirt und der Phosphor und etwas Eisen mit Ammoniak und Ammoniumacetat niedergeschlagen. 3. Das

Filtrat der Kieselsäure wird mit feingekörntem Zink versetzt, das vollständig gelöst werden muss, sonst bleibt in der nahezu neutralen Lösung etwas Phosphor zurück und geht für die Analyse verloren. Das Arsen wird hierdurch als Arsenwasserstoff entfernt; der Phosphor wird, wie vorher, mit Ammoniumacetat und Ammoniak gefällt (vgl. S. 185).

Der Einfluss des Siliciums auf die Beschaffenheit des Werkzeugstahles ist nach F. C. G. Müller[1]) bis zu 0,8 Proc. in Schneidestählen ohne Nachtheil.

Versuche über die Rückkohlung im basischen oder neutralen Schmelzofen von E. de Gachter und L. Campredon[2]) wurden so ausgeführt, dass in 3 Hitzen je eine Probe (I) von dem letzten Zusatze, welcher die Rückkohlung bewirkte und während des Giessens je eine Probe (II) Metall und Schlacke genommen und untersucht wurde:

		Metallprobe			Schlackenprobe				
		C	Si	Mn	FeO	Fe_2O_3	Metallisches Fe	Mn	SiO_2
A	I	0,076	0,037	0,075	17,44	3,95	16,36	3,96	15,30
	II	0,090	0,037	0,305	15,12	1,30	12,72	9,15	14,00
B	I	0,120	0,014	0,140	12,39	1,88	11,00	6,05	21,70
	II	0,150	0,014	0,371	9,21	1,88	8,36	10,62	20,70
C	I	0,100	0,004	0,100	17,45	5,09	17,20	3,31	15,60
	II	0,133	0,013	0,325	14,08	3,14	13,20	10,60	15,40

Die Rückkohlungszusätze hatten folgende Zusammensetzung:

A	145	Kilogrm.	60proc.	Ferromangan,	30 Kilogrm. 9proc. Ferrosilicium
B	140	„	60proc.	„	— — —
C	182	„	60proc.	„	40 Kilogrm. 9proc. Ferrosilicium

Darnach wird wesentlich durch die Einwirkung von Mangan ein Theil des Eisens aus der Schlacke wieder reducirt.

Martinöfen mit Chromerzfutter bewähren sich nach Odelstjerna[3]). Während des Sommers 1887 wurden in der Trollhätta-Martinhütte die ersten Versuche mit norwegischem Chromerz ausgeführt; dasselbe bestand aus Stücken, gemengt mit vielem Erzklein und Erzstaub. Der kleine Vorrath gröberen Erzes wurde zur Aufführung der Wände benutzt, Erzklein und Erzstaub mussten zur Herstellung des Herdes verwendet werden. Als Mörtel bediente man sich eines Gemenges von zu Gruss verkleinertem feineren Erz und Erzstaub mit gelöschtem Kalk im halben Volum des benutzten Erzes. Der Abstich wurde mit Chromerz und Steinkohlentheer ausgestampft und der Ofen vorsichtig angeheizt. — Das Frischen ging ungewöhnlich schnell vor sich und unter unausgesetztem, sehr stürmischem Kochen; infolge dessen

1) Stahl und Eisen 1888 S. 375.
2) Génie civ. 24. März 1888.
3) Jernkont. Annal. 1888 Heft 7; Stahl und Eisen 1888 S. 873.

wagte man nicht, das Metall früher abzustechen, als der Kohlengehalt nicht soweit herabgegangen, dass das Produkt sehr weich war; gleichwohl dauerte auch dabei das Kochen noch fort. Vom Einsetzen des Eisens bis zum Abstich waren nur 3 bis 4 Stunden verflossen, obschon zur Post für die dortigen Verhältnisse ungewöhnlich viel Roheisen verwendet wurde. Noch beim Abstich kochte das Metall so gewaltig im Stich, dass es in der Hütte umherspritzte; auch in der Pfanne, welche die dreifache Menge ruhigen Metalls zu fassen vermochte, kochte dasselbe noch über und ebenso in den Coquillen, so dass man lediglich hohle Blöcke erwartete. Langsames Giessen ergab jedoch volle Blöcke, die zu Aller Verwunderung völlig dicht und beim Zerschlagen hochgradig zähe waren. — Trollhätta-Martinhütte soll Werkzeugstahl produciren und dazu Schrott verarbeiten; da anstatt dessen 60 bis 80 Proc. Roheisen verbraucht und trotzdem nur weiches Produkt erzielt wurde, beendete man nach Ablauf einer Woche die Versuche und brach das Chromerzfutter wieder aus. Dasselbe hatte sich vorzüglich gehalten und war von Schlacke und Eisen nicht im mindesten angegriffen worden; dagegen hob sich ein paarmal ein Erzstück vom Herde ab und schwamm auf dem Bade; die dadurch entstandene Vertiefung liess sich jedoch leicht ausbessern. Unbefriedigender stand die um den Abstich gestampfte Masse aus Erz und Theer, welche absprang und fortfloss; man ersetzte sie durch ein Gemenge von 2 Vol. zerkleinerten Chromerzes und 1 Vol. weissen Marmorkalks mit wenig mehr als 0,25 Proc. Kieselsäure, welches um den Stich herum erhärtete und feststand. — Der nächste Versuch mit einem Chromerzfutter wurde im Herbst zu Kolsva gemacht und dabei wie zu Trollhätta norwegisches Chromerz mit wenigen Stücken, aber vielem Erzklein verwendet. Zufolge dieses Umstandes konnten nur der Herd und eine Längswand aus grösseren Stücken aufgemauert werden, die andere Wand stampfte man aus Masse von $^2/_3$ Erzklein und $^1/_3$ Kalk auf. Das Schmelzen vollzog sich wie im sauren Ofen, ohne aussergewöhnlich starkes Kochen und ohne auffallende Vorgänge beim Abstich. Die Ofenwände standen ausserordentlich gut und wurden nicht im geringsten angegriffen, während das Dinasgewölbe theilweise abschmolz und an den Wänden herablief. Der Herd dagegen zeigte sich gleich nach dem ersten Eiseneinsatz erweicht und wurde bei jedem folgenden Einschmelzen geléeartiger, so dass man zuletzt mit einem Haken die Erzstücke darin umrühren konnte, während das Eisen geschmolzen darüber stand. — Eigenthümlich war, dass weder Erz durch das Bad in die Höhe stieg, noch auch Eisen in den Herd eindrang, welches seine Form vollständig behielt. Stand der Ofen nach der Hitze eine Weile leer, so erhärtete der Herd aufs neue und wurde wieder ganz fest. Es ist schwer, für diesen eigenthümlichen Vorgang eine vollgültige Erklärung zu finden, aber man kann sich denken, dass der Serpentin des Chromerzes mit dem etwas kieselsäurehaltigen Kalk eine Verbindung bildet, welche, obgleich sehr schwerschmelzig, doch in der grössten Hitze des Ofens erweicht. Da die Flamme den Herd nicht berührt, wenn der Ofen leer ist, wohl

aber die Oberfläche des wärmeleitenden Bades bei gefülltem Ofen, und man allgemein nur gegen Schluss der Arbeit die Hitze aufs Höchste steigert, so kann eine Erklärung des hervorgehobenen Vorganges möglicherweise darin zu finden sein; eigenthümlich aber bleibt es, dass das Metall nicht in den Herd eindringt, während in den Ofen geworfenes Chromerz doch auf dem Bade schwimmt. — Man kann nie ein besseres Material zu den Wänden eines Martinofens finden, als Chromerz, welches weder schmilzt, noch von der Schlacke angegriffen wird; um aber den Herd in gleicher Güte herzustellen, muss ein anderes Verfahren der Anwendung gefunden werden. In Finnland wie bei den russischen Martinhütten hat man Herde aus Chromerz ganz aufgegeben, weil nach Verlauf einiger Zeit die grossen Erzstücken durch das Bad in die Höhe stiegen. (Vgl. J. 1887. 348.)

Um aus Flusseisen die Gase abzuscheiden, will A. G. Greenway (Engl. P. 1887 Nr. 9200) durch das geschmolzene Metall in die Giesspfanne einen elektrischen Strom leiten.

Zur Herstellung von Stahl will J. F. Alexander (Am. P. Nr. 368 504) durch das geschmolzene Roheisen Eisenoxyd, Kryolith und Wasserstoff pressen.

Zur Tiegelstahlbereitung in Dannemora dient nach C. Y. Hermelin[1]) Cementstahl und ein unbedeutender Zusatz von Spiegel- oder Manganeisen. Jener wird in weichen, mittelharten und harten Stahl sortirt und dann in kleine Stücke von etwa 5 Centim. Länge zerschlagen, welche man nach ihrer Beschaffenheit wieder in je zwei verschiedene Klassen sondert. Dies geschieht nach dem Bruchansehen mit solcher Sorgfalt, dass der Kohlenstoffgehalt derselben Klasse um wenig mehr als 0,1 Proc. schwankt. Von diesen Stücken wird jedem Tiegel eine bestimmte Menge zugewogen, am besten von der gleichen Klasse; aber für Zwischenklassen mengt man bisweilen auch zwei Nachbarklassen in bestimmten Verhältnissen. — Der Schmelzofen mit Siemens'schen Wärmespeichern ist in 2 nebeneinander liegende Räume für je 10 Tiegel getheilt. Der mit Steinkohlenklein gefeuerte Gasgenerator ist ebenfalls nach Siemens, doch ist der Rost eben und das Aufgeben erfolgt durch 5 mit Gussplatten bedeckte Löcher. Die Luft wird winkelrecht gegen das Gas eingeleitet. Gas und Luft gelangen in den Schmelzraum durch 4, etwas nach unten zu geneigte Kanäle; jeden Raum schliesst eine leicht bewegliche Gewölbeluke aus Scharmotteziegeln. Auf den gusseisernen Boden stampft man eine Kokslage. Zur Umsteuerung dienen Glockenventile; jene erfolgt viertelstündlich. — Zur Herstellung von 20 Tiegeln braucht man 210 Kilogrm. grauen, 35 Kilogrm. weissen Thon und 6 Kilogrm. Koks. Die feingesiebte Masse wird trocken gemengt, angefeuchtet und wieder gemengt und bleibt dann etwa 4 Tage ruhig stehen, um von Neuem sehr sorgsam durchgearbeitet zu werden. Die abgewogenen Tiegelklumpen knetet

1) Jernkont. Annal. 1887 S. 338; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 412.

man gründlich durch und formt sie endlich in einer Presse, deren Mönch ohne Drehung gerade in die Masse hineindringt. Das Trocknen der Tiegel erfolgt erst bei 20 bis 30° Wärme, später bei 50 bis 70°; nach drei-, besser viermonatlichem Trocknen sind sie fertig, aber gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Der Kokszusatz scheint das Trocknen zu begünstigen. Gelbglühend sind die Tiegel sehr gut zu behandeln, aber beim Abkühlen sind sie äusserst spröde. Jeder Tiegel hält höchstens 3 Schmelzungen aus; er wird jedesmal mit 1 Kilogrm. weniger beschickt; vor dem Gebrauch erwärmt man ihn in 18 Stunden auf gute Rothglut. — Auf den Boden streut man eine Hand voll altes Ziegelpulver und stellt den Tiegel in den rothglühenden Schmelzofen, der allmählich heisser wird. Beginnt das Pulver zu sintern, so beschickt man die Tiegel und bedeckt sie mit gut schliessenden Deckeln. — Ausser Cementstahl setzt man auch etwas Wallonherdschlacke zu; die Hitze wird, erst langsam, dann rascher gesteigert, bis der Inhalt schmilzt, und hierauf je nach dem Härtegrad des Stahles mehr oder weniger vermindert. Ist die Masse gut geschmolzen und der Wärmeverbrauch geringer, so pflegt die Hitze rasch zu steigen und der Stahl kann leicht überhitzt und der Tiegel zersprengt werden. Ehe der Stahl vollständig geschmolzen ist, setzt man soviel Mangan- oder Spiegeleisen zu, dass derselbe etwa 0,2 Proc. Mangan enthält. Versuche ohne Manganzusatz lieferten zu blasige Produkte. Die früheren Zusätze von Braunstein, Salmiak u. dgl. sind ganz weggefallen, weil sie das Produkt nicht verbesserten. Neuerlich aber hat man ausgezeichneten Chromstahl mit 1 bis 2 Proc. Chrom dargestellt. — Nach erfolgtem Mangan- oder Chromzusatz ist die Temperatur nur hoch genug zu erhalten, und nach etwa 4 Stunden sieht man nach, wie weit die Schmelzung gediehen, und rührt das Bad um. Gleich nach dem Schmelzen verhält sich der Stahl im Tiegel ruhig; entfernt man die Schlacke, so sieht derselbe quecksilberartig, mit einem bläulichen Stich aus. Ein jetzt entleerter Tiegel liefert ein sehr blasiges Produkt mit körnigem Bruch. Dann wird das Bad mehr unruhig und die Schlacke scheidet sich beim Abnehmen des Deckels von selbst ab; es sieht aus, als erfolgte in der Stahlmasse ein Kochen und das Produkt ist weniger blasig, mit schönem blättrigen Bruch. Nach diesem Kochen bleibt das Bad wieder ruhig und das Produkt wird dann am wenigsten blasig. Die Dauer dieses Kochens hängt von der Stahlhärte und der Ofentemperatur ab und wechselt von 10 bis 30 Min. Den abgeschäumten Stahl entleert man in eine kleine, auf der Gussform stehende Kelle mit einem Loch im Boden. Harter Stahl liefert Produkte mit „pipe“, aber für weicheren muss man Roheisenstopper und Sand anwenden Die zweitheiligen Gussformen werden mit Bändern und Keilen zusammengehalten; sie sind gut gehobelt und werden unmittelbar vor dem Guss mit Birkenholz ausgeräuchert. Jedes Gussstück wird nach Eggertz' Methode auf Kohlenstoff probirt; eine Schmiedeprobe aber erfolgt nicht. — Vor dem Ausrecken werden alle oberflächlichen Unebenheiten der Blöcke weggemeisselt. Für härtere Stahlsorten mengt man den Schweisssand

mit Borax. — 1886 wurden 500 Schmelzungen gemacht, 165 000 Kilogrm. Blöcke mit 96,3 Proc. Ausbringen, 1,8 Proc. Abfall und 1,9 Proc. Abbrand gewonnen, während 100 Kilogrm. Blöcke 3,25 Hektoliter Steinkohlen und fast genau 2 Tiegel erforderten.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Stahles, insbesondere dessen Kohlenstoff auf die Brauchbarkeit der Schneidwerkzeuge. M. Böker[1]) empfiehlt den Kohlenstoffstahl als Normalstahl für Werkzeuge anzusehen. Der Stahl soll so viel Kohlenstoff enthalten als zulässig ist, d. h. so viel als die Form des Werkzeuges, die Beanspruchung desselben im Gebrauch und die Geschicklichkeit des Vorarbeiters es gestatten. Dabei soll der Stahl so wenig wie möglich und nicht über einen bestimmten Gehalt an Phosphor haben. — Die Bergische Stahl-Industrie-Gesellschaft in Remscheid hat zuerst damit begonnen, den Kohlenstoffstahl als solchen zu bezeichnen; sie bezeichnet den Härtegrad des Stahles mit einer Zahl gleich der Anzahl Zehntelprocent des Kohlenstoffgehaltes. — Wie von bekannten Fabriken besten Werkzeugstahls ein bestimmter Kohlenstoffgehalt für bestimmte Zwecke eingehalten wird, weil er sich einmal als der passende und nothwendige herausgestellt hat, zeigt nachfolgende Zusammenstellung des Kohlenstoffgehaltes des Stahles für

	Proc. Kohlenstoff
Schreinermeissel von Jossop	1,04
„ „ Seebohm u. Dickstahl	1,01
Hobeleisen von Jossop	0,97
Drahtstiftmaschine von Huntsmann	0.94
„ „ Seebohm u. Dickstahl	1,00
Gewindebohrer von Seebohm u. Dickstahl	1,04
„ „ Gebr. Böhler	1,02
Mühlpicken von Huntsmann	1,07
„ „ Thomas Firth	1,07
Rasirmesser von Hackwort u. Elissen	1,13
„ „ L. und C. Wardlow	1,11
10" Feilen von Seebohm u. Dickstahl	1,17
„ „ Jonas u. Colver	1,20
Sägefeilen von Andrew u. Comp.	1,28
„ „ Seebohm u. Dickstahl	1,30

Eine gute Feile sollte hergestellt sein aus gutem Tiegelgussstahl, und zwar aus gutem Rohstoff, welcher nicht mehr als 0,04 Proc. Phosphor enthält und in einer Härte etwa wie folgt:

	Proc. Kohlenstoff
Vierkantige und flache Strohfeilen 6 Pfd. und schwerer sollen etwa enthalten	0,9
Strohfeilen bis 5 Pfd. und Vorfeilen sollen etwa enthalten	1
Alle Feilen mit Schlichthieb sollen etwa enthalten	1,1 bis 1,3

Selbstverständlich ist eine bestimmte chemische Zusammensetzung zwar Bedingung für ein gutes Werkzeug, aber kein Beweis. Der eine

1) Mittheil. d. Vereins f. Gewerbfl. 1888 S. 244.

Stahlarbeiter kann aus dem besten Stahl kein gutes Werkzeug machen, der andere weiss aus einem minderwerthigen Stahl noch ein verhältnissmässig brauchbares Werkzeug herzustellen. Die physikalischen Eigenschaften, welche mehr oder weniger ja wohl mit der chemischen in Zusammenhang stehen werden, bilden eigentlich die wichtigste Seite der Frage, sind aber in erster Linie wichtig für den Verarbeiter von Stahl. (Vgl. J. 1886. 148.)

Zum Härten von Stahlgeschossen sollen dieselben nach R. Low (Engl. P. 1887 Nr. 5954) unter Druck erkalten.

Zum Härten von Stahl will R. A. Hadfield (Engl. P. 1887 Nr. 6173) durch den hohlen Gegenstand während des Erhitzens Wasser leiten, dann in Oel tauchen.

A. Schneider u. Cp. (Engl. P. 1887 Nr. 12 887) wollen die zu härtenden Stahlgeschosse u. dgl. in Flüssigkeiten leiten, denen feste Stoffe zugesetzt sind, welche durch Uebergang in den flüssigen Zustand die Wärme des Stahlstückes aufnehmen, z. B. Salz oder Salzlösung mit Eis.

Ueber Chromeisen und Chromstahl macht Odelstjerna verschiedene Mittheilungen [1]). Der Preis des Chromroheisens ist erheblich gesunken, seitdem man im Kokshochofen Roheisen mit 45 Proc. Chrom erzeugen kann. Versuche in Wikmannshytta mit Tiegelöfen gaben nicht den gewünschten Erfolg, da — trotzdem die Hitze so hoch getrieben wurde, dass die Dinasziegel förmlich abschmolzen — man doch nur die Ausreducirung des Chromerzes, nicht aber ein richtiges Zusammenschmelzen des Chromroheisens, welches nur in mit Schlacken durchsetzte Könige zusammenging, erreichte. — Das reiche Chromroheisen (63 bis 64 Proc. Chrom), welches Lyrholm u. Co. aus nordischen Erzen darstellen, ist nicht zum Schmelzen zu bringen, wenn nicht die Hitze so gesteigert wird, dass die besten Graphittiegel erweichen. Diese Temperatur ist so hoch, dass die Oefen jeden zweiten Tag umgemauert werden müssen. Durch Gattirung mit Eisenerzen würde man allerdings die Schmelztemperatur erheblich herabzusetzen vermögen, aber das reiche schwedische Chromeisen mit 70 Proc. Chrom enthält an sich weniger Kohlenstoff als das ausländische und wirkt infolge seines Reichthums an Chrom weniger aufkohlend auf das Stahlbad, als wenn man demselben Roheisen mit nur 45 Proc. Chrom zusetzt. — Mit Hülfe dieses Chromroheisens wird ein ausserordentlich guter Martinstahl hergestellt, der in jeder Beziehung mit bestem englischen Tiegelstahle wetteifert und ihn in vielen Fällen übertrifft. Die meisten schwedischen Martinwerke haben denn auch bereits Chromstahl dargestellt, dessen Vortrefflichkeit allerseits anerkannt wird. Derselbe besitzt im kalten Zustande grössere Härte bei gleicher Zähigkeit wie gewöhnlicher Stahl mit gleichem Kohlenstoffgehalte. Dagegen härtet sich Chromstahl schwieriger, weil Härterisse

---

1) Jernkont. Annal. 1887; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 128 u. 478; Stahl und Eisen 1888 S. 53.

leicht entstehen, wenn ungleiche und plötzliche Erhitzung angewendet oder die Anlauftemperatur zu niedrig genommen wird. — Um einen für gewisse Werkzeuge passenden Chromstahl herzustellen, muss man den Kohlenstoffgehalt desselben mindestens um ein paar Zehntelprocent geringer halten, als für dieselben Werkzeuge bei Kohlenstahl (S. 268), und anstatt dessen soviel Chrom zusetzen, dass die gewünschte Härte doch erreicht wird. Man erhält dann einen Stahl, welcher eine weit höhere Schweisswärme aushält, als der entsprechende Kohlestahl, und der gleichzeitig härter, widerstandsfähiger und bedeutend zäher ist. Man sollte im Chromstahle den Kohlengehalt nie über 0,9 Proc. steigen lassen und diess, weil gerade dann der Stahl immer bei hoher Temperatur geschweisst werden kann, ohne zu verbrennen. Der Chromgehalt braucht nur in den seltensten Fällen 1,5 Proc. zu übersteigen. Man kann natürlich innerhalb dieser Grenzen eine Menge verschiedener Verhältnisse von Chrom und Kohle erreichen. Um indessen einheitliche Bezeichnungen für die verschiedenen Härtegrade zu erhalten, werden folgende Zusammensetzungen für die Verkaufsproduktion von Chromstahl vorgeschlagen:

Kohlenstoff:		Chrom:					
0,25	Proc.	0,25	Proc.	extra zähe,	Härtegrad	Nr.	1,
"	"	0,50	"	"	"	"	2,
"	"	0,75	"	"	"	"	3,
"	"	1,00	"	"	"	"	4,
"	"	1,25	"	"	"	"	5,
"	"	1,50	"	"	"	"	6,
0,50	"	0,25	"	zähe,	"	"	1,
"	"	0,50	"	"	"	"	2,
"	"	0,75	"	"	"	"	3,
"	"	1,00	"	"	"	"	4,
"	"	1,25	"	"	"	"	5,
"	"	1,50	"	"	"	"	6,
0,75	"	0,25	"	hart,	"	"	1,
"	"	0,50	"	"	"	"	2,
"	"	0,75	"	"	"	"	3,
"	"	1,00	"	"	"	"	4,
"	"	1,25	"	"	"	"	5,
"	"	1,50	"	"	"	"	6,
0,90	"	0,25	"	extra hart,	"	"	1,
"	"	0,50	"	"	"	"	2,
"	"	0,75	"	"	"	"	3,
"	"	1,00	"	"	"	"	4,
"	"	1,25	"	"	"	"	5,
"	"	1,50	"	"	"	"	6,
"	"	1,75	"	"	"	"	7.
"	"	2,00	"	"	"	"	8.

Härterer Martinstahl muss 0,2 Proc. Silicium enthalten, da man sonst nicht mit Sicherheit auf Freiheit von Blasen rechnen kann, und es bleibt schwierig, kohleharten Stahl bei höherer Temperatur, ohne ihn zu verbrennen, so zu schweissen, dass die Blasen beim Ausschmieden zu gröberen Werkzeugen zusammenschweissen, ohne Härterisse zu hinterlassen und beim Gebrauche zu brechen. Den dadurch veranlassten Klagen gegenüber ist die um weniges durch den Siliciumgehalt gesteigerte

Sprödigkeit von geringem Belang; dagegen muss, damit der Kieselgehalt unschädlich bleibe, der Phosphorgehalt möglichst niedrig, am besten unter 0,3 Proc. gehalten werden. — Grund zu vielfach berechtigten Klagen über den schwedischen harten Martinstahl gibt der Umstand, dass er in Spitzkalibern ausgewalzt wird. Den allerschlimmsten Einfluss üben solche Kaliber mit gerundeten Seiten — sogenannte Spitzbogenkaliber — durch die Verschiebung der Moleküle, wodurch der Stahl geradezu zerrissen wird. Umschläge im ersten Kaliber sind ebenfalls gänzlich zu verwerfen, weil diese sich bemerkbar machen bis in Draht, und veranlasst, dass harter Stahldraht beim Ziehen an gewissen Stellen ausspringt. — Harter Stahl muss ausserdem steigend gegossen werden, damit durch den Giessstrahl nicht Roheisen aus der Gussform abgeschmolzen werde und harte Körner in der weicheren Grundmasse entstehen; die Gussformen sollten nicht mehr als 100, höchstens 125 Millim. im Quadrat messen, damit die Erstarrung so schnell als möglich vor sich gehe und der Unterschied der Zusammensetzung von Blockkern und Blockaussenfläche ohne Bedeutung bleibe. Endlich empfiehlt es sich, das Bad vor dem Abstiche gut umzurühren und den Stahl in Pfannen vom Ofen zu nehmen (vgl. J. 1887. 369).

Manganstahl[1]). Früher hielt man Manganstahl mit über 0,75 Proc. Mangan für zerbrechlich und unbrauchbar, jetzt weiss man, dass ein Minimalgehalt von 7 Proc. Mangan ein ganz abweichendes Produkt erzeugt, dessen Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit ausserordentliche sind, wobei man nach Hadfield die Erfahrung gemacht hat, dass eine Menge von über 2,75 Proc. und unter 7 Proc. Mangan ein brüchiges Produkt gibt, während die Legirung mit 7 bis 20 Proc. Mangan sehr zähe und widerstandsfähig ist. Eine Probe mit 0,37 Proc. Kohlenstoff und 4,45 Proc. Mangan brach bei einem Drucke von 3750 Kilogrm., während gewöhnlicher Gussstahl einen Druck von 12 000 Kilogrm. und Proben mit 17 bis 20 Proc. Mangan 29 500 und 38 000 Kilogrm. aushielten. Ein Stab mit 4,73 Proc. Mangan, den man aus einer Höhe von etwa 1 Meter auf eine Roheisenplatte fallen liess, zerbrach sofort in zwei oder drei Stücke, während Proben mit 0,48 Proc. Kohlenstoff und 4,9 Proc. Mangan, die heiss sehr dehnbar sind, mit dem Handhammer in feines Pulver verwandelbar waren, wenn man sie ungeschmiedet erkalten liess. Andererseits widerstanden zwei geschmiedete Proben mit 13,75 Proc. Mangan und 0,85 Proc. Kohlenstoff, rothglühend in Wasser getaucht, 102 Kilogrm. mit 50 Proc. Dehnung bez. 109 Kilogrm. und 46 Proc. Gegossene Schneidewerkzeuge lieferten gute Resultate; ungeglühte und ungehärtete Beile durchhieben kaltes Schmiedeeisen; Rasirmesser, gegossene Scheermesser lieferten, obwohl den gewöhnlichen etwas nachstehend, dennoch eine ausgezeichnete Arbeit; Hohlbeile und Holzmeissel schnitten nach über zweijährigem Gebrauch die härtesten Knorren und das widerstandsfähigste Holz. Bei verschiedenen Stossversuchen lieferte

1) Rev. univers. 1888 S. 67; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 314.

gehärteter Stahl mit 9,75 bis 14,25 Proc. Mangan die besten Resultate. — Die Härte des Metalles ist so bedeutend, dass es sich kalt selten einigermaassen bearbeiten lässt; mit 5 bis 6 Proc. Mangan ist dieselbe am höchsten und von keinem Werkzeug angreifbar; dann nimmt sie ab und wird bei etwa 10 Proc. Mangangehalt minimal, um dann wieder stark zu wachsen; mit 22 Proc. Mangan aber erreicht sie obigen Höchstwerth noch nicht. Ueber diesen Gehalt hinaus kann die Härte mehrfach beeinflusst werden, weil der Kohlenstoff sich dann auf über 2 Proc. erhöht; dann beginnt das Metall die Gussstahlnatur beizubehalten, besitzt aber immer eine unendlich höhere transversale Widerstandsfähigkeit. Ein Barren mit 14 Proc. Mangan, der ohne Bruch um 44,5 Proc. sich verlängerte und 105 Kilogrm. auf 1 Quadratmillim. ertrug, brauchte über 1 Stunde zum Bohren eines 12,5 Millim. weiten und 18 Millim. tiefen Loches; dieselbe Maschine bohrte in weichem Stahle, aber in gleicher Zeit 15 bis 20 solcher Löcher. — Hadfield findet, dass der Manganstahl die Eigenschaften der Dehnbarkeit, Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Biegen vereinigt. — Nach Mushet ist dieses Produkt kein wirklicher Stahl, sondern eine Verbindung von Eisen und Mangan mit ganz wenig Kohlenstoff; es kann den Stahl ähnlich vertreten, wie z. B. Messing das Kupfer vielfach ersetzt. — Taucht man rothglühenden Manganstahl in kaltes Wasser, so erleidet er keine Spur von Härtung; er wird wohl zäher, aber anders wie einfacher Kohlenstahl. Die Feile wirkt dann besser, ungeachtet die Widerstandsfähigkeit bedeutend steigt. Mit unter 7 Proc. Mangan ist das Härten wirkungslos und das Produkt zu zähen Gegenständen verhältnissmässig werthlos; je stärker die Härtung ist, um so grösser wird die Dehnung und die Zugfestigkeit. In 22° warmem Wasser gehärtete Stäbe trugen 90 bis 100 Kilogrm. auf den Quadratmillimeter mit 30,8 bis 50,0 Proc. Verlängerung, aber ein solcher Stab aus 95° heissem Wasser nur 84 Kilogrm. bei 32,8 Proc. Dehnung. In gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure gehärtet trug das Metall 102 Kilogrm. und dehnte sich sogar um 50,7 Proc., gemessen auf 20 Centim.; Oelhärtung ist viel wirkungsloser. Auch eine Abkühlung an der blossen Luft wirkt auf das Metall sehr günstig; die Ausdehnung steigt um 15 bis 20 Proc. und der Widerstand um 12,5 bis 15,7 Kilogrm. auf den Quadratmillimeter. Diese Einwirkung des Härtens auf Manganstahl ist schwer verständlich. Gewöhnlicher Stahl wird feinkörniger und gegen Zug widerstandsfähiger, aber Manganstahl ändert dabei das Korn wenig, man kann eher eine Kornerweiterung nachweisen. — Merkwürdigerweise ist Manganstahl kaum magnetisch; der Magnet ist um so wirkungsloser, je höher der Mangangehalt, so dass jener diesen annähernd angeben kann; bei 8 Proc. Mangangehalt scheinen nur die kleinen Späne beeinflusst zu werden, und bei 20 Proc. Mangan vermag ein Magnet, welcher 15 Kilogrm. gewöhnlichen Stahl hebt, kaum einige Milligramme Manganstahl zu bewältigen. — Auch die Glühfarben des gewöhnlichen Stahles beim Erkalten lässt Manganstahl nicht erscheinen, während er sich beim Verwalzen zu Draht wieder zu erwärmen scheint.

Früher betrachtete man Stahl einfach als eine Verbindung von Eisen und Kohlenstoff; aber heute wird letzterer vielfach durch andere Elemente, wie Mangan, Chrom, Silicium und Wolfram ersetzt. Nach Bresson kann man deshalb Stahl als einen besonderen Zustand des Eisens bezeichnen, welcher durch die Vereinigung dieses Metalles mit Körpern bedingt wird, deren Natur wechseln kann.

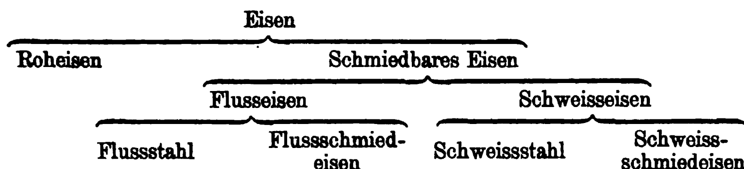
Mitismetall. Zur Herstellung der sogen. Mitisgüsse versetzt Nordenfeldt[1]) das geschmolzene Eisen mit 0,05 bis 0,10 Proc. Aluminium als Ferroaluminium (vgl. S. 311).

Eisen und Stahl unmittelbar vor dem Giessen mit etwas Natrium versetzt, soll nach T. Nordenfeldt (Engl. P. 1886 Nr. 13 920) eben so scharfe Güsse liefern, als nach einem Aluminiumzusatz.

Flusseisen für Brückenbau soll 40 bis 42 Kilogrm. Festigkeit und 25 bis 30 Proc. Dehnung zeigen entsprechend 0,10 Proc. Kohlenstoff, 0,35 Proc. Mangan und 0,05 Proc. Phosphor[2]).

Zur Theorie des Stahles macht F. C. G. Müller[3]) Bemerkungen.

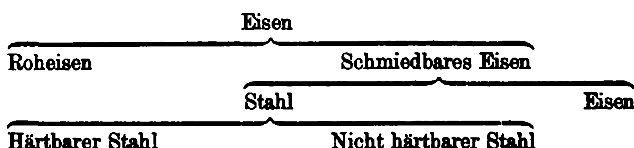
Die Benennung der Eisengattungen, welche in Deutschland, Oesterreich und Schweden allgemein angenommen ist, nennt Wedding[4]) die germanische:



Man versteht unter Roheisen das im Hochofen erblasene, kohlenstoffreiche, nicht schmiedbare Eisen, unter schmiedbarem Eisen das aus diesem erzeugte kohlenstoffarme Produkt, welches Flusseisen heisst, wenn es aus dem flüssigen Aggregatzustande gewonnen, daher schlackenfrei erstarrt war, während der Name Schweisseisen dem aus dem teigigen Zustande gewonnenen, daher schlackenhaltigen schmiedbaren Eisen zukommt. Ist eine dieser schmiedbaren Eisengattungen härtbar, so wird sie Stahl (Flussstahl und Schweissstahl), ist sie nicht härtbar, Schmiedeisen (Flussschmiedeisen, Schweissschmiedeisen) genannt. — Amerikaner, Engländer und Franzosen verwarfen nach längerem Streite diese Namengebung, theils aus eigensinnigem Gegensatze, theils aus zollpolitischen Rücksichten, welche ihnen eine klare Bezeichnung nicht wünschenswerth erscheinen liessen. Sie haben die folgende kurzweg als romanisch bezeichnete Eintheilung gewählt:

---

1) Rev. univers. 1888 S. 190.
2) Stahl und Eisen 1888 S. 583.
3) Stahl und Eisen 1888 S. 291.
4) Glaser's Annal. 1888 S. 167.



Hiernach zerfällt das schmiedbare Eisen in Stahl und Eisen, aber der Stahl ist nicht durch Härtbarkeit gekennzeichnet, zerfällt daher in härtbaren und nicht härtbaren Stahl. Zu dem härtbaren Stahl gehören unser Flussstahl und Schweissstahl, zum nicht härtbaren unser Flussschmiedeisen, während unter die Benennung Eisen nur unser Schweissschmiedeisen fällt. Dass diese Eintheilung an grosser Unklarheit gegenüber der germanischen leidet, ist auf den ersten Blick erkenntlich. — Leider hat man auch in Deutschland versucht, die germanische Namensbezeichnung durch die romanische zu ersetzen oder wenigstens mit dieser zu durchbrechen. — Roheisen ist das kohlenstoffreiche, daher nicht schmiedbare, aber leicht schmelzbare Produkt des Hochofens. Freilich ist der Hochofenprocess unvollkommen, erstens, weil ein werthvolles Brennmaterial zum grössten Theile nur zu Kohlenoxyd, statt zu Kohlensäure verbrannt, also die Wärme nicht genügend ausgenutzt wird, zweitens, weil ein zum überwiegenden Theile nur als Zwischenmaterial dienendes Produkt, das kohlenstoffreiche, dabei Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel haltende Roheisen unter einem entsprechenden Mehraufwand von Wärme erzeugt wird; dennoch ist es bisher nicht gelungen, einen vollkommeneren Process zu erfinden, und selbst die auf wissenschaftlich richtigen Grundsätzen beruhenden Bestrebungen von Fr. Siemens, den Flammofen an die Stelle des Hochofens zu setzen, und die von G. Westmann, den Process in zwei Theile, einen Reductions- und einen Schmelzprocess zu trennen, haben vorläufig wenigstens noch keine Aussicht auf ökonomischen Erfolg. — Was Roheisen ist, darüber kann also kein Zweifel herrschen. Freilich kann das Roheisen von sehr verschiedener Beschaffenheit sein und es ist deshalb eine weitere Eintheilung nöthig. Die bisher übliche Benennung nach Nummern würde ausreichend sein, wenn scharfe Grenzen vorhanden wären; leider macht es fast jeder Hochofenbesitzer wie er will und bezeichnet thunlichst viel seines Roheisens mit Nr. 1. Hier dürfte sich also eine Vereinbarung empfehlen, zu der vielleicht folgende Grundlage gewählt werden kann: Das Roheisen zerfällt in graues und weisses. Das erstere ist durch graphitischen Kohlenstoff und Silicium, das letztere durch amorphen Kohlenstoff und Mangan gekennzeichnet, ohne dass doch damit die entgegengesetzten Elemente in den beiden Eisenarten ausgeschlossen wären. Unter beiden Arten können vier Nummern unterschieden werden, nämlich bei grauem Roheisen

Nr. 1: Ferrosilicium mit mehr als 5 Proc. Silicium,
„ 2: Schwarzeisen „ 5 bis 3 Proc. Silicium,
„ 3: Graueisen „ 3 „ 0,5 „ „
„ 4: Lichtgraueisen „ 0,5 Proc. und weniger Silicium,

bei weissem Roheisen

Nr. 1:	Ferromangan	mit mehr als 20 Proc. Mangan,
„ 2:	Spiegeleisen	„ 20 bis 4,5 Proc. Mangan,
„ 3:	Weissstrahl	„ 4,5 „ 1,5 „ „
„ 4:	Weisskorn	„ 1,5 und weniger Mangan.

Die beiden Nr. 1 werden durch das Mittelglied Siliciummangan, die beiden Nr. 4 durch das halbirte Eisen (schwach halbirtes, wenn vorwiegend grau, stark halbirtes, wenn vorwiegend weiss) verbunden. — Die Nr. 1, Ferrosilicium und Ferromangan, dienen nur als Zuschlag; die Nr. 2 als Zusatz, Schwarzeisen in der Giesserei, Spiegeleisen bei den Frischprocessen; die Nr. 3 sind die am meisten verwendeten Roheisenarten, das Graueisen als Hauptmaterial für Giesserei, indessen auch, wenn es mindestens 1,5 bis 2 Proc. Silicium und nicht über 0,1 Proc. Phosphor oder Schwefel enthält, für den sauren Bessemerprocess — dann heisst es kurzweg Bessemerroheisen —, während der Weissstrahl an sich das Material für den Puddelprocess besserer Eisensorten, bei 0,5 bis 0,75 Proc. Silicium, 2 Proc. Mangan und mehr, und dabei 2 bis 3 Proc. Phosphor aber das Material für den basischen Bessemerprocess bildet und dann kurzweg Thomasroheisen heisst. Grau Nr. 4 findet seine Hauptverwerthung zum Hartguss, zum schmiedbaren Guss und bei der Drahtfabrikation, Weiss Nr. 4 dagegen ist das Hauptmaterial für den Puddelprocess zur Herstellung gewöhnlicher Eisensorten. Halbirte Roheisensorten bilden Material für Hartguss und manche Schweisseisenarten. — Nach dem verwendeten Brennstoffe theilt man das Roheisen noch in Koks-, Holzkohlen-, Anthracit-, Rohkohlen-Roheisen. — Die wichtigsten Fortschritte in der Erzeugung des Roheisens beziehen sich auf die Sicherheit, eine chemisch bestimmte Roheisenart herstellen zu können. Daher wird gegenwärtig die Nummereintheilung leicht durchführbar erscheinen. Varietäten lassen sich dann besser durch Buchstaben bezeichnen; jeder Besteller weiss aber, wenn er z. B. Weiss Nr. 3 verlangt, welche Grenzen des Mangangehalts er zu erwarten hat. — Die Sicherheit in der Herstellung bestimmter Roheisenarten beruht in erster Linie auf der Anwendung wissenschaftlicher Grundsätze beim Hochofenbetrieb, sodann auf der Inhaltsvergrösserung der Hochöfen und auf der Anwendung hoch erhitzten Windes. Leider vermehrt letzterer gleichzeitig die vorher angeführten Mängel des Hochofenprocesses durch Vergrösserung der direkten Reduction. Das Roheisen wird der Regel nach in Gestalt einfach geformter Stücke erstarren gelassen. Diese nennt man Masseln oder Gänse. Man hat früher geglaubt, es müsse richtiger Gänze heissen, da diese Stücke im Gegensatz zu den mehr verästelten Gusswaaren ganz sind. Nach Beck's Geschichte des Eisens erwähnt schon Diodor der Eisenstücke, welche ὀρνέων τύπους besitzen; in Monzenheim (vgl. Lindenschmidt) sind derartige Stücke von durchschnittlich 5 Kilogrm. Schwere von folgender Form gefunden worden (Fig. 69 S. 282).

In Khorsabad waren die ähnlichen Formen durchlocht, um den Trageriemen durchziehen zu können. Es ist nicht schwer, mit einiger Phantasie daraus eine von oben gesehene Gans zu bilden, wie die punktirten Linien andeuten mögen. Der Name *Gans* ging von den allerdings durch Rennarbeit erzeugten Eisenstücken offenbar auf das Roheisen über. — Thiernamen sind überhaupt im Eisenhüttenwesen sehr gebräuchlich: Unsere *Gans* heisst im Englischen *pig* (Ferkel) und *Percy* erläutert diesen Ausdruck durch den Anschluss an den ernährenden Sau-Kanal (sow-channel), wie folgende Skizze (Fig. 70) erläutert, in welcher wiederum die punktirten Linien der Phantasie nachhelfen mögen. Der

Fig. 69.

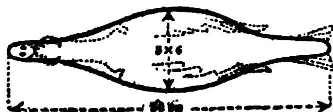
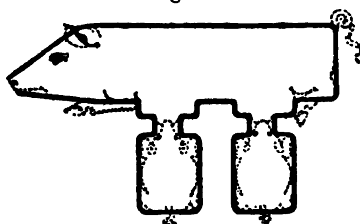


Fig. 70.



Franzose bezeichnet die Gans als Saumon und die Fischähnlichkeit des skizzirten Stückes ist ebenso leicht, wie die Vogelähnlichkeit zu finden. Wir nennen, mehr der Verunreinigung wegen, *Sau* den Eisenrest in einem ausgeblasenen Hochofen. Dasselbe nennen die Engländer Pferd (horse) oder Bär (bear), die Franzosen Wolf (loup) oder Fuchs (renard); Wolf nennen wir und die Franzosen das Eisen des Stückofens. Der Klumpen des Puddelofens heisst ebenfalls Luppe von lupus (auch im Französischen loup). So würden sich leicht noch zahlreiche Thiernamen nachweisen lassen. — Wenden wir uns nun zum *schmiedbaren Eisen*. Unmittelbar aus dem Erze, also durch *Rennarbeit* werden davon nur unwesentliche Mengen, meistens in uncivilisirten Ländern (Afrika, Ostindien) erzeugt. Der Name *Renn*eisen ist für dieses Produkt bezeichnend. Das Renneisen gehört seiner Erzeugungsart nach stets zum Schweisseisen. Die Versuche, Rennflusseisen darzustellen, sind bisher sämmtlich gescheitert. — Der früher einzige Process, um aus Roheisen in einem niedrigen Feuer bei Holzkohlen durch Oxydation *Schweisseisen* herzustellen, der Herdfrisch- oder kurz Frisch-Process, welcher *Frischstahl* und *Frischschmiedeisen* liefert, wird nur noch ganz untergeordnet, namentlich in Schweden betrieben, ebenso ist die Herstellung von *Cementstahl* durch Kohlung des Frischschmiedeisens durch Holzkohle ohne Schmelzung im Aussterben begriffen. Gegenwärtig ist der einzige Process von Bedeutung zur Schweisseisendarstellung der *Puddelprocess*. Zwar wird bei diesem die Oxydation bald durch den Sauerstoff der Luft (Luftpuddeln), bald durch den von Eisenoxyden (Erzpuddeln) herbeigeführt, aber das ändert am Produkte nichts und es

genügen für letzteres daher die Namen Puddelschweisseisen, Puddelstahl und Puddelschmiedeisen. Ein an der Grenze beider letzteren stehendes Produkt hat den allerdings wenig bezeichnenden, dennoch eingebürgerten Namen Feinkorn erhalten. Lange Zeit war der Puddelprocess auf sehr niedriger Stufe stehen geblieben; seit Einführung des schlackenbedeckten Eisenbodens durch Rogers war kaum ein nennenswerther Fortschritt zu verzeichnen, denn der Versuch, mechanisch bewegte Rührer zu verwenden, blieb auf wenige Gegenden (besonders Lothringen) beschränkt und der Versuch, rotirende (Cylinder- oder Teller-Oefen) einzuführen, scheiterte nach vielen vergeblichen Mühen trotz vorzüglicher Einrichtungen (z. B. Erimus-Hütte bei Middlesborough) und blieb nur noch in einigen Hülfsapparaten (Otis-Hütte in Ohio) übrig. Erst als die Flusseisenerzeugung immer mehr die Schweisseisenerzeugung bedrängte, verbesserte man vor Allem die Feuerungen. Der Vorschlag von W. Siemens, die von ihm erfundenen Wärmespeicher anzuwenden, gelang lange nicht wegen der ungleichen Temperaturen, die im Anfange und im Fortschreiten des Puddelns nöthig sind, erst als Springer zwei Herde mit abwechselnder Flammenführung vorschlug (Maxhütte bei Regensburg), kam man auf den richtigen Weg, der zuletzt durch den Drehofen von Piëtzka (Witkowitz, Friedenshütte) mit einseitiger Flammenführung vervollkommnet wurde. — Das älteste Flusseisen ist der Tiegelgussstahl, welcher kurzweg Gussstahl genannt werden kann; denn er lässt sich auf keine andere Weise als im Tiegel herstellen. Er ist noch heutigen Tages, aus gutem Material hergestellt, das beste Produkt des Eisenhüttenwesens, aber gleichzeitig auch das kostspieligste, welches nur zu besonders vorzüglichen Eisenwaaren (namentlich Schneidwerkzeugen) Verwendung finden kann. — Im grossen Maassstabe Flusseisen zu erzeugen, gelang erst nach der Erfindung Bessemer's, welche in der mit saurem Material gefütterten Birne nur für phosphorarmes Material ausführbar war und daher wesentlich erst durch die Erfindung der basisch gefütterten Birne von Thomas verallgemeinert wurde. Das in der Birne erzeugte Flusseisen heisst daher gemeinschaftlich Birnenflusseisen, und je nachdem es in der sauren oder basischen Birne erzeugt wurde, Bessemerflusseisen und Thomasflusseisen. Das Birnenflusseisen ist für Massenproduktion geeignet, also z. B. für Eisenbahnschienen, Baueisen, Handelseisen, aber für die besten Eisenarten ist es nicht ausreichend. Hierfür dient der Flammofenflusseisenprocess, der, mit nicht unerheblich grösserem Brennstoff- und Zeitaufwand ausgeführt, stets ein theureres Produkt, das Flammofenflusseisen liefert. Dieser Process wird nach zwei Methoden ausgeführt, nach der von Martin erfundenen Methode der Lösung von kohlenstoffarmem Eisen in einem Roheisenbade, welche das Martinflusseisen liefert, und der von Siemens erfundenen Methode der Oxydation eines Roheisenbades durch Eisenoxyde, welche das Siemensflusseisen liefert. Beide Methoden, welche sich wegen des erforderlichen hohen Hitzegrades nur in Flammöfen mit Wärme-

speichern ausführen lassen, können im sauer oder im basisch gefütterten Herde, je nach dem Phosphorgehalte der Materialien, vorgenommen werden, und wenn man will, kann man danach noch saures und basisches Martin- und Siemensflusseisen unterscheiden. — Dem Flussschmiedeisen gehört die Zukunft, härtbarer Flussstahl wird immer nur eine der Menge nach untergeordnete Rolle spielen. Gewöhnlich will der Verbraucher gar kein härtbares Metall, der Regel nach untersucht er gar nicht, ob es härtbar ist. Der Unterschied zwischen Stahl und Schmiedeisen kommt daher nur ausnahmsweise in Betracht. Zudem ist er schwierig festzustellen, wenn man eben nicht sorgfältige Beobachtungen über die Grenzen der Härtbarkeit selbst anstellen will. Für reines Kohlenstoffeisen liegt die Grenze bei 0,6 Proc. Kohlenstoff, aber andere Elemente verrücken dasselbe erheblich, meist nach unten; Eisenbahnschienen enthalten nur ganz ausnahmsweise 0,6 Proc. Kohlenstoff oder darüber. Andere haben die Grenze bei 50 Kilogrm. Festigkeit aus dem Quadratmillim. gesucht, aber auch das ist ganz unsicher; Eisenbahnschienen erreichen auch diese Grenze nur selten. Es ist also geradezu verkehrt, von Stahlschienen zu sprechen, wo flussschmiedeiserne gemeint sind, und wo man mit der allgemeinen Bezeichnung Flusseisen alles deckt. Falsche Bezeichnungen in den Bestellungen verführen unnöthig die Hüttenwerke zu falschen Angaben in den Lieferungen. — Sind Waaren aus umgeschmolzenem Roheisen (Gusseisen) hergestellt, so heissen sie Gusswaaren; entsprechend sollte man alle aus Flusseisen hergestellten Waaren Flusswaaren nennen. Wie bei den Gusswaaren Unterabtheilungen gemacht werden können, z. B. Hartgusswaaren bei plötzlich abgekühlten Gegenständen, getemperter Guss bei ihrer Spannung durch wiederholtes Erhitzen beraubten, schmiedbarer Guss bei ihrer Sprödigkeit durch Oxydation beraubten Gusswaaren, so kann man auch bei den Flusswaaren Unterschiede nach dem Zweck oder besser nach der Erzeugungsart: Tiegelfluss-, Birnenfluss-, Flammofenfluss-Waaren u. s. w. machen. — Flusseisenstücke, welche als Zwischenprodukt dienen, nennt man Blöcke; der hässliche Name Ingot ist ganz überflüssig, nennen doch sogar die Engländer und Amerikaner das Walzwerk für solche Stücke: Blockwalzwerk; aber manche Eisenhüttenleute mögen sich wohl einbilden, Ingot klinge vornehmer als Block oder Flussblock. — Das Schweisseisenhalbprodukt aus dem Frischfeuer heisst Deul, das aus dem Puddelofen Luppe, eine aus Eisenstäben für den Schweissprocess zusammengelegte Eisenmenge heisst Packet, hübscher ist das gleichbedeutende alte deutsche Wort Garbe, welches man noch bei der Werkzeugfabrikation allgemein gebraucht. Die aus Luppen gewalzten rohen Stäbe heissen Rohschienen. — Ein zu einem flachen viereckigen Kuchen geschmiedetes oder gewalztes Eisenstück heisst Bramme, es dient meist als Material für die Darstellung von Blech; säulenartig ausgereckt heisst es dagegen Kolben und dient dann besonders in der Stabeisenfabrikation als Material; ein Kolben von geringen Abmessungen, meist das Material zur Drahtfabri-

kation (sowohl aus Fluss- wie aus Schweisseisen) heisst Knüppel; man hat an die Stelle dieses guten deutschen Wortes neuerer Zeit oft den hässlichen anglisirten Gallicismus Billet (Bilett, nicht biljeh ausgesprochen) gesetzt; warum, ist unverständlich. — Die fertigen Produkte, Blech, Stabeisen und Draht können leicht durch Zusatz der Silben Schweiss oder Fluss genau nach ihrem Ursprung bezeichnet werden, indem man sagt: Schweiss-T, Fluss-Doppel-T, Flussschienen, Flussblech, Schweissdraht u. s. w.

Kurze Uebersicht der Eisengattungen.

- Eisen
  - Roheisen (umgeschmolzen: Gusseisen)
    - Graues
      - Ferrosilicium
      - Schwarzeisen
      - Graueisen
      - Lichtgraueisen
    - Halbirtes
      - Schwach h.
      - Stark h.
    - Weisses
      - Ferromangan
      - Spiegeleisen
      - Weissstrahl
      - Weisskorn
  - Schmiedbares Eisen
    - Schweisseisen
      - Renneisen
      - Frischeisen
        - Frischstahl
        - Frischschmiedeisen
      - Cementstahl
      - Puddeleisen
        - Puddelstahl
        - Feinkorn
        - Puddelschmiedeisen
    - Flusseisen
      - Gussstahl
      - Birnenflusseisen
        - Bessemerfl.
          - Bschm.
          - Bst.
        - Thomasfl.
          - Thschm.
          - Thst.
      - Flammofenflussstahl
        - Martinfl.
          - Mschm.
          - Mst.
        - Siemensfl.
          - Sschm.
          - Sst.

Produkte

- Produkte
  - Gegossene
    - aus Roheisen
      - Gänse
      - Gusswaaren
        - Gemeine
        - Hartguss
        - Schmiedbarer Guss
    - aus Flusseisen
      - Blöcke
      - Flusswaaren
  - Geschmiedete oder gewalzte
    - Zwischenprodukt
      - Deul
      - Luppe
      - Rohschiene
    - Fertigprodukt
      - Blech
      - Stabeisen
      - Draht
- Blöcke; Luppe, Rohschiene
  - Bramme
  - Kolben
  - Knüppel
  - Garbe

Nach N. de Benardos (D. R. P. Nr. 43174) wird Gusseisen mittels Guss-, Schmiede-, Walz-, Flusseisens oder Stahls gelöthet, indem man die Löthmittel durch den elektrischen Lichtbogen schmilzt und dabei einen thonhaltigen Sand als Flussmittel anwendet.

Das elektrische Schweissen hält J. Venström[1]) für sehr aussichtsvoll. (Thatsächlich ist das Verfahren praktisch aussichtslos, da kein Arbeiter im Stande zu sein scheint, dasselbe auszuführen. Selbst bei Verwendung berusster Brillen stellten sich sehr bald Entzündungen ein, welche bereits die Bezeichnung „elektrischer Sonnenstich" erhalten haben.)

H. Wedding[2]) berichtet über Versuche zwischen Leitungsfähigkeit des Eisendrahtes und dessen chemische Zusammensetzung:

Laufende Nr.	Phosphor Proc.	Kohlenstoff Proc.	Mangan Proc.	Schwefel Proc.	Silicium Proc.	Leitungsgüte im Verhältniss zu Quecksilber bei 0°
1	0,019	0,02	0,00	Spur	0,07	10,11
2	0,044	0,02	Spur	Spur	0,00	9,96
3	0,023	0,14	0,10	0,01	0,01	9,85
4	0,022	0,02	0,00	0,00	0,01	9,70
5	0,141	0,01	0,49	0,08	0,00	9,32
6	0,043	0,03	0,32	0,00	0,00	9,23
7	0,063	0,03	0,27	0,05	0,00	9,00
8	0,063	0,02	0,33	0,05	0,00	8,96
9	0,048	0,01	0,29	0,06	0,01	8,80
10	0,118	0,11	0,09	0,05	0,16	8,70
11	0,058	0,03	0,28	0,06	0,00	8,58
12	0,116	0,09	0,15	0,01	0,10	8,17
13	0,128	0,04	0,13	0,01	0,08	8,02
14	0,157	0,06	0,11	0,01	0,07	7,97
15	0,109	0,13	0,12	0,01	0,08	7,77
16	0,115	0,03	0,40	0,06	0,00	7,60
17	0,101	0,05	0,59	0,04	0,00	7,05
18	0,096	0,08	0,69	0,02	0,00	6,57
19	0,085	0,08	0,47	0,03	0,00	6,46
20	0,101	0,16	1,22	0,01	0,01	5,63
21	0,127	0,11	1,17	0,02	0,01	5,20

Die Leitungsfähigkeit nimmt sonach ab mit der Zunahme von Phosphor und Mangan. Die mikroskopische Untersuchung der Drähte führte zu folgenden Ergebnissen: 1. Je feinkörniger das Kleingefüge des Eisens ist, um so höher liegt seine Leitungsgüte. 2. Bei gleichkörnigem Kleingefüge wächst die Leitungsfähigkeit mit der Gleichmässigkeit des Gefüges. 3. Gleichmässig vertheilte kleine Unterbrechungen des Gefüges (Blasen, Schlackenlöcher, Schweissfugen)

1) Blad för berghandleringens vänner 1888 S. 128.
2) Mittheil. d. K. techn. Versuchsanstalt 1888; Elektrotechn. Zeitschrift 1888 S. 172.

haben keinen erheblichen Einfluss auf Verminderung der Leitungsgüte. 4. Grosse Blasen und Schweissfugen üben nur geringen Einfluss auf Verminderung der Leitungsgüte, wenn sie vereinzelt auftreten. 5. Zahlreiche und auf längerem Verlauf der Längsrichtung auftretende Schlackenrisse und Schweissfugen vermindern die Leitungsgüte erheblich. 6. Durchgehende Querrisse vermindern die Leitungsgüte am meisten. — Die vier letzteren Grundsätze dürfen nur bedingungsweise aufgefasst werden. Der Widerstand wird allgemein im Verhältnisse zu der Verminderung der Metallmasse im Querschnitt stehen. Eine grosse Blase muss daher bei gleichem Drahtquerschnitte genau so wirken, wie zahlreiche kleine Blasen von gleichem Gesammtquerschnitte. Wahrscheinlich vermindert sich aber beim Ziehen der Querschnitt nach dem Durchgange durch das Zieheisen da, wo ein grosser Hohlraum eingeschlossen war, der sich dann bei der Abkühlung zusammenzieht. — Stellt man nun diese Ergebnisse mit den übrigen Eigenschaften zusammen, so ergibt sich folgendes Bild: Gruppe I umfasst die sehr feinkörnigen und mittelkörnigen, Gruppe II die grobkörnigen gleichförmigen, Gruppe III die grobkörnigen querrissigen und ungleichförmigen, Gruppe IV die sehr grobkörnigen Eisensorten:

Laufende Nr.	Leitungsgüte	Bruchspannung kg/qmm	Dehnung beim Bruche Proc.	Summe aller fremden Elemente $^1/_{1000}$	Summe v. Mangan und Phosphor $^1/_{1000}$	Kleingefüge	Gruppe
1	10,11	33,7	12,1	89	19	Sehr feinkörnig und sehr gleichmässig	I
2	9,96	32,7	21,2	44	44	Sehr feinkörnig und sehr gleichmässig	„
3	9,85	37,2	25,0	143	123	Mittelkörnig, gleichmässig	„
4	9,70	35,9	13,4	32	22	Mittelkörnig, gleichmässig	„
5	9,32	45,1	10,7	711	631	Grobkörnig, kleinlöcherig	II
6	9,23	36,6	17,2	363	363	Grobkörnig und spaltig	„
7	9,00	40,8	12,3	383	333	Grobkörnig und spaltig	„
8	8,96	39,2	13,5	443	393	Grobkörnig, spaltig u. löcherig	„
9	8,80	36,3	16,4	408	318	Grobkörnig, spaltig und ungleichförmig	„
10	8,70	35,8	13,8	318	208	Grobkörnig, spaltig und ungleichförmig	„
11	8,58	38,3	14,5	398	338	Grobkörnig und groblöcherig	„
12	8,17	41,2	9,6	376	266	Grobkörnig und groblöcherig	„
13	8,02	40,7	8,8	348	258	Grobkörnig und groblöcherig	„
14	7,97	38,9	16,5	347	267	Grobkörnig und groblöcherig	„
15	7,77	41,0	9,6	319	229	Grobkörnig und groblöcherig	„
16	7,60	41,9	11,9	575	515	Grobkörnig und querrissig	III
17	7,05	44,5	13,7	731	691	Grobkörnig und ungleichförmig	„
18	6,57	46,1	13,6	806	786	Grobkörnig und ungleichförmig	„
19	6,49	42,2	12,7	585	555	Sehr grobkörnig, ungleichförm.	„
20	5,63	96,9	5,7	1341	1321	Sehr grobkörnig, sehr ungleichf.	IV
21	5,20	102,8	4,3	1327	1297	Sehr grobkörnig, durchgehende Störungen	„

1. Ein Draht erster Leitungsgüte (9,50 und mehr) darf keine höhere Bruchspannung als 36, keine geringere Dehnung als 12 haben, die Summe aller fremden Elemente darf nicht 150, die Summe von Mangan und Phosphor nicht 125 Tausendtel übersteigen, das Kleingefüge muss gleichmässig, feinkörnig, ohne Spalten, Risse und Löcher sein. — 2. Ein Draht zweiter Leitungsgüte (7,75 bis 9,50) darf keine höhere Bruchspannung als 45,1, keine geringere Dehnung als 17,2 haben, darf zwar im Kleingefüge grobkörnig sein, muss aber gleichzeitig gleichmässig erscheinen. Die chemische Zusammensetzung darf nicht über 450 Tausendtel in der Summe aller fremden Elemente und 400 Tausendtel in der Summe von Mangan und Phosphor aufweisen. — 3. Ein Draht gehört in die dritte Gruppe der Leitungsgüte (weniger als 7,75, aber über 6,0), wenn, trotzdem er eine der zweiten Gruppe entsprechende Bruchspannung und Dehnung hat, er bei grobkörnigem Kleingefüge ungleichförmig oder querrissig ist. — 4. Eine Bruchspannung über 50, eine Dehnung unter 8, die Summe aller Elemente, oder von Mangan und Phosphor allein über 1000, ein sehr grobkörniges und dabei sehr ungleichförmiges Kleingefüge machen einen Draht zur elektrischen Leitung überhaupt ungeeignet (Gruppe IV). — Nicht zu erklären ist die Ausnahmestellung des Drahtes No. 5, welcher mindestens in Gruppe III gehören sollte. Sein Verhalten bedarf daher besonderer Berücksichtigung bei späteren Vergleichen.

Wärmeleitungsvermögen harten und weichen Stahls. Nach F. Kohlrausch[1]) leitet weicher Stahl fast doppelt (80 Proc.) so gut wie harter; ebenso stehen die elektrischen Leitfähigkeiten im Verhältniss 5:3. Besser noch als weicher Stahl leitet Schmiedeisen. Somit bleibt trotz der grossen Verschiedenheit im absoluten Betrage beider Leitfähigkeiten doch ihr Verhältniss annähernd dasselbe, wie auch Kirchhoff und Hansemann für ihre Stäbe fanden.

Ueber das Verbeizen von Eisen- und Stahldraht stellte Bädecker[2]) Versuche an. Darnach genügt eine sehr kurze Dauer der Beizung um die Biegungsfestigkeit von Stahldraht erheblich zu verringern.

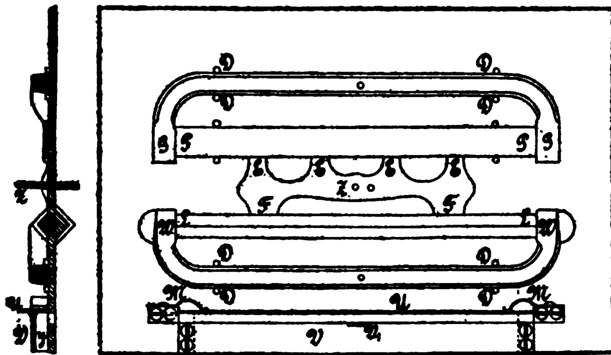
Widerstandsfähigkeit auf Druck beanspruchter eiserner Bauconstructionstheile bei erhöhter Temperatur. Die umfassenden Versuche von M. Möller und R. Lühmann[3]) ergaben: 1) Gusseisen wird zerstört, wenn die Druckbeanspruchung in der am meisten beanspruchten Faser 7500 k/qc überschreitet; alsdann trennen sich die Körper in einzelne Stücke, indem sich blanke Gleitflächen bilden. 2) Schmiedeisen liess sich durch Druck nicht in dieser Weise zerstören, jedoch verbog sich das Schmiedeisen

1) Annal. der Physik 33 S. 678.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 186.
3) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. 1887 S. *701.

schon bei einer Maximalfaserspannung von 2200 bis 3000 k/qc so sehr, dass der Constructionstheil unbrauchbar wurde. 3) Gusseisen in Stützen verwendet, erleidet meistens eine von der theoretischen Voraussetzung abweichende Beanspruchung des Materials, indem der Guss nicht vollkommen ist.

Ueber Knickversuche mit schmiedeisernen Säulen berichtet C. L. Strobel [1]). — Zur Ermittlung des Schwindmaasses dienten nach Keep [2]) 6 Stäbe von 12,7 × 12,7 Millim. und 6 Flachstäbe von 25,4 × 2,54 Millim. Querschnitt, von denen die ersteren zugleich für die Festigkeitsversuche und zur Ermittlung der Gefügeveränderung durch Abschrecken verwendet wurden. Diese Stäbe wurden paarweise, je ein Quadrat- und ein Flachstab, durch einen gemeinsamen Einguss *Z* (Fig. 71), gegossen, der sich zur Form des Quadratstabes in zwei Einläufe *F*, zur Form des Flachstabes bei *E* in deren vier verzweigt. Die

Fig. 71.



lichte Länge dieser Formen ist durch die Schenkel der Bügel *W* und *G* begrenzt, gegen deren Innenflächen mit einem lichten gegenseitigen Abstand von 308 Millim. das Material fliesst, um beim Erkalten von ihnen, seinem Schwindmaass entsprechend, wieder zurückzutreten. Zur Bestimmung des Fliessvermögens wurde nach Fig. 72 (S. 290) eine Form von 25,4 × 1,5 Millim. lichter Weite und 305 Millim. Länge mit dem Einguss *N* an einem Ende hergestellt. Diese Form läuft beim Giessen selten gänzlich voll, vielmehr wird die mittlere Länge *NX* des entstandenen Stabes als Maass für das Fliessvermögen des Materiales angenommen. — Die Krümmungsprobe (crook strip) zur Ermittlung des Einflusses ungleichmässigen Erkaltens ist ein Stab (Fig. 73) von 305 Millim. Länge und T-förmigem Querschnitt, welcher sich infolge der verschiedenen Schwindung des schwächeren Flansches *U* zur stärkeren

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *1121.

2) Iron 1888 S. 314; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *1031.

Rippe U_1 beim Erkalten mehr oder weniger krümmt. Auch bei der Form dieses Stabes befand sich der Einguss am Ende bei *K*. — Zur Herstellung der vorbeschriebenen Probestücke für eine Versuchsreihe reichen etwa 7,5 Kilogrm. Eisen aus; Keep empfiehlt jedoch,

Fig. 72.

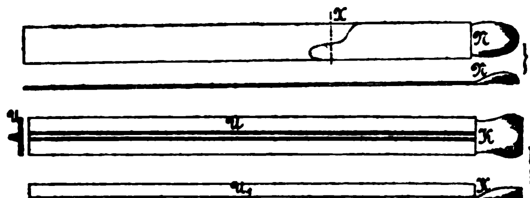
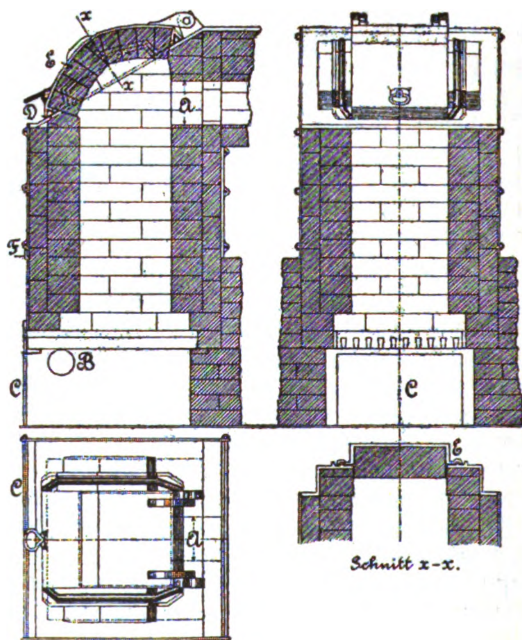


Fig. 73.

mindestens 25 Kilogrm. für die Untersuchung zu beschaffen, um, wenn nöthig, noch zwei Versuchsreihen zur Controle mit demselben Material ausführen zu können. — Um das Material möglichst in seinem ursprüng-

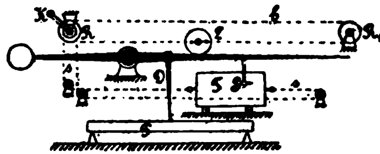
Fig. 74 bis 77.



lichen Zustande zu erhalten, soll es in einem verdeckten Graphittiegel möglichst schnell geschmolzen werden. Der von Keep verwendete Tiegelofen (Fig. 74 bis 77) ist aus feuerfesten Steinen zweck-

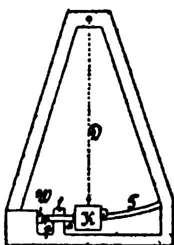
mässig so aufzumauern, dass er zur Hälfte oder ganz unter dem Fussboden des Giessraumes liegt. Seine Beschickung erfolgt durch den Raum *A*. Das Feuer wird durch einen bei *B* unter den Rost eintretenden Luftstrom angefacht. Der Aschenraum ist durch die Platte *C* luftdicht abzuschliessen und der Ofen selbst derart abzusperren, dass die gepresste Flamme aus den Fugen des Ofens herauszüngelt. Mit dieser Einrichtung war es unter Anwendung von Koksfeuerung möglich, die Schmelzung innerhalb 35 Minuten zu bewirken, so dass das Material als unverändert angesehen werden konnte. Die Gussformen wurden sämmtlich aus gut getrocknetem Sande hergestellt, welcher bereits zu anderen Güssen verwendet, jedoch noch nicht verunreinigt war. Die Modelle für die einzelnen Stabformen, auf das sorgfältigste in Eisen gefertigt, wurden nach dem Einformen ohne Klopfen aus der Form herausgenommen, so dass die lichten Abmessungen der letzteren den Modellen genau entsprachen. Die Fliess- und Krümmungsprobe wurde in demselben Kasten eingeformt und zuerst gegossen; ihnen folgten die sechs Paar Festigkeitsproben in der Reihenfolge ihrer laufenden Nummern. — Zur Ausführung der Biegeversuche unter stetig wachsender Belastung diente die in Fig. 78 schematisch dargestellte Vorrichtung, deren einarmiger Belastungshebel durch ein Druckstück *D* auf die Mitte des Probestabes *P* wirkt. Der Drehpunkt des Hebels sowohl als sein Auflager auf das Druckstück sind durch Schneiden gebildet, welche einen gegenseitigen Abstand von 100 Millim. haben. Die Belastung erfolgt durch ein Laufgewicht *L* von 25 Kilogrm., welches zu beiden Seiten des Hebels herabhängt, so dass seine Schwerpunktsachse durch die Oberkante der Unterstützungsschneide des Hebels geht. Steht das Laufgewicht über dieser Schneide, so ist der mit einem Gegengewicht ausgerüstete Hebel in der Gleichgewichtslage; die Verschiebung bis über das Druckstück bezw. um jedes weitere Centimeter entspricht demnach einer Belastungssteigerung um je 25 Kilogrm. Diese Verschiebung wird durch ein Stahlband ohne Ende *b* bewirkt, welches an das Laufgewicht *L* angreift und längs des Hebels über zwei Rollen *R* und R_1 geleitet ist, von denen die eine *R* durch eine Kurbel *K* zwecks Verschiebung des Laufgewichtes von Hand gedreht wird. Bei der Durchbiegung der Probe sinkt der Hebel, und zwar wird die Länge des Druckstückes beim Beginn des Versuches so geregelt, dass der Hebel anfänglich oberhalb der Gleichgewichtslage, um letztere möglichst im Augenblick des Bruches zu erreichen. Eine Sperrklinke an seinem Ende hindert den Hebel an vollständigem Abfallen. — Um eine Schaulinie von dem Verlauf des Versuches zu verzeichnen, wird mittels der Kurbelwelle für die Verschiebung des Laufgewichtes an einem zweiten Stahlband ohne Ende *s* eine mit Papier belegte Tafel *T* längs des Hebels in

Fig. 78.



derselben Richtung, jedoch nur mit $^1/_4$ der Geschwindigkeit des Laufgewichtes, vorgezogen. Ferner ist an dem Hebel in 500 Millim. Entfernung von seinem Drehpunkt ein Schreibstift *S* angebracht, welcher durch eine Feder gegen den Papierbelag der Tafel gedrückt ist. Durch diese Anordnung wird also die Durchbiegung des Probestabes durch den Ausschlag des Hebels in fünffacher Vergrösserung als Ordinate einer Kurve verzeichnet, deren Abscisse die Belastung misst, wobei 50 Millim. Länge 100 Kilogrm. entsprechen. — Die Schlagversuche wurden mit einem ballistischen Schlagwerk ausgeführt. Der Schlagklotz *K* (Fig. 79) von 25 Kilogrm. Gewicht ist an 4 etwa 4,7 Millim. starken parallelen Drähten *D* aufgehängt, deren oberes kreuzförmiges Verbindungsstück mittels zweier stählerner Blattfedern an einem schmiedeisernen Rahmen hängt. Die Grundplatte dieses Rahmens trägt die Widerlager *W* für den Probestab *p* und in der Mitte davor ein kräftiges Lager *l*, dessen Achse senkrecht zum Probestabe steht. In diesem Lager steckt ein Stahlstempel *s*, welcher den Schlag des Fallklotzes aufnimmt und auf die Mitte des Probestabes überträgt. — Längs der Bahn des Fallklotzes ist eine Skale *T* angebracht, an deren Theilung die Fallhöhe des Klotzes abzulesen ist.

Fig. 79.



Die Abhängigkeit des Gefüges der Bruchflächen schmiedeeiserner Stäbe von der Wirkungsweise der zerstörenden Kraft bespricht R. Tülff[1]).

Die Biegungsfestigkeit des Gusseisens untersuchte C. Bach[2]).

Festigkeitsprobirmaschinen beschreibt M. Rudeloff[3]).

Das Rosten der Eisenbahnschienen wird nach W. Spring[4]) dadurch verlangsamt, dass durch den Druck der Eisenbahnräder Eisenrost sich mit dem Eisen zu magnetischem Oxyd verbindet, welches die im Betriebe befindlichen Schienen in ähnlicher Weise vor weiterem Rosten schützt, wie das nach dem Barff'schen Verfahren behandelte. (Vgl. J. 1884. 253.)

Eisenrost. C. N. Draper[5]) untersuchte ein Stück eines gusseisernen Riegels, welcher seit d. J. 1833 im Dubliner Hafen dem Seewasser und der Luft ausgesetzt war. Das Stück wog 557 Grm., war 20 Millim. dick und an den Seitenflächen mit einer geringen Oxydschicht bedeckt; 7 Millim. tief war dasselbe in eine graubraune graphitartige Masse verwandelt, welche mit einem Messer leicht zu entfernen war. Dieselbe wog 67 Grm. und bestand aus FeC_3.

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 501.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *1090.
3) Stahl und Eisen 1888 S. *809.
4) Bull. soc. chim. 50 S. 215.
5) Chemic. News 56 S. 251.

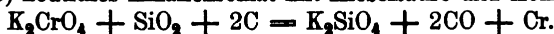
Zum Schutz der Eisenröhren gegen Rost behandelt sie G. W. Gesner[1]) in ähnlicher Weise wie Bower und Barff mit überhitztem Wasserdampf und Kohlenwasserstoff.

Als Eisenkitt empfiehlt Dahl[2]) ein Gemisch von 1 Th. Schwefel, 2 Th. Salmiak und 36 Th. Eisenpulver, mit Wasser angefeuchtet.

Chrom und Mangan.

Zur Herstellung von Chromeisenmangan empfiehlt A. Eckardt (D. R. P. Nr. 44 896) Chromerz mit saurer Bessemerschlacke fein gemahlen, mit Theer zu Steinen geformt, im Hochofen niederzuschmelzen. — Ein Chromerz von der Zusammensetzung: 50 Proc. Cr_2O_3, 12,00 Proc. Fe_2O_3, 11,0 Proc. Al_2O_3, 18 Proc. MgO und 9 Proc. SiO_2 mit etwa gleichem Gewicht einer Bessemerschlacke von 45 Proc. SiO_2, 10 Proc. FeO, 45 Proc. MnO, innig gemischt mit der nöthigen Kohle, reducirend eingeschmolzen, ergibt, angeblich, eine Chromlegirung mit etwa 50 Proc. Cr, 20 Proc. Mn, 20 Proc. Fe und eine Schlacke, welche bei 50 Proc. SiO_2 1 bis 2 Proc. FeO, 14 Proc. Al_2O_3, 18 Proc. MnO, 16 Proc. MgO und nur Spuren von Cr_2O_3 enthält. — Die Scheidung von Metall und Schlacke wird dadurch eine vollständige, dass die angewendete Bessemerschlacke für die fast unschmelzbaren Erden des Chromerzes ein wirksames Lösungsmittel bildet, und dass der Mangangehalt der entstehenden Chromlegirung, welcher selbstverständlich von dem der angewendeten Bessemerschlacke abhängig ist, dieses Metall leicht flüssig macht. Um den wünschenswerthen Mangangehalt der Legirung stets zu erreichen, setzt man nöthigenfalls der Mischung Manganerze zu. Das Verfahren gewährt noch den Vortheil, die Schlacken sauren Bessemerbetriebes, welche bis dahin allgemein als werthlos abgestürzt werden, obwohl sie durchweg hoch manganhaltig sind, in günstiger Weise nutzbar zu machen. (Vgl. S. 204.)

Zur Herstellung von Chrom glüht V. Rouff (D. R. P. Nr. 43 213) neutrales Alkalichromat mit Kieselsäure und Kohle:



$$K_2CrO_4 + SiO_2 + 2C = K_2SiO_4 + 2CO + Cr.$$

Das Alkalisilicat wird ausgelaugt. Mischt man vorher Eisen-, Kupfer- und dgl. Erze hinzu, so erhält man die entsprechenden Legirungen. Wird mehr Kieselsäure und Kohle verwendet, so soll Chromsilicium gebildet werden (Engl. P. 1887 Nr. 14 700).

Zur Herstellung von Chrom werden nach J. Park (Engl. P. 1888 Nr. 377) 5 Th. Ammoniumbichromat mit 4 Th. Zucker in einem eisernen Tiegel geglüht. Das Gemenge von Chromoxyd mit Kohle wird fein gemahlen, in einen Graphittiegel luftdicht eingeschlossen und in diesem wenigstens eine Stunde auf Weissglut erhalten. Man lässt dann den Tiegel in einer indifferenten Atmosphäre erkalten, pulvert den Inhalt,

1) Industries 1888 S. 139.
2) Jernkont. Annal. 1888.

packt ihn, wenn er noch etwas Kohle enthält, mit etwas Chromoxyd gemischt wieder in einen Graphittiegel und glüht nochmals. Man erhält dann zusammenhängendes, fast reines, zinnweisses Chrommetall.

Die Manganerzlagerstätten in Bosnien bespricht B. Walter[1]) (Manganbestimmung S. 193).

Kobalt, Nickel.

Neucaledonische Nickel- und Kobalterze hatten nach J. Heard[2]) folgende Zusammensetzung:

	von Koé		von Canala		Garnierit	Durchschnitt
NiO, CoO . .	21,10	8,70	14,20	6,00	18,00	7,210
MnO	20,20	18,00	18,60	10,60	—	13,658
Fe_2O_3, Al_2O_3 .	18,40	39,00	39,00	40,60	—	42,080
MgO	6,20	2,10	—	0,60	15,00	0,956
CaO	—	—	—	—	—	1,400
SiO_2	8,40	8,00	4,50	31,00	38,00	4,593
H_2O	25,60	24,00	23,30	11,00	22,00	25,600

Die Gewinnung dieser Erze in Neucaledonien ist sehr theuer, die Aussichten für diese Unternehmungen daher nicht glänzend. (Vgl. J. 1887. 371.)

Zur Gewinnung von Kobalt und Nickel aus Abfalllaugen, besonders aus Eisenchlorür- und Manganchlorürlaugen, empfiehlt die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 45 193) die Ausfällung mit Zink und Cementkupfer. Wenn man nämlich diese Laugen mit Zink und mit einer grösseren Menge von Cementkupfer behandelt, so schlägt sich ihr Gehalt an Kobalt und Nickel in kurzer Zeit auf dem Cementkupfer nieder und färbt dasselbe grau. Um die beiden Metalle von dem Cementkupfer abzulösen und das letztere für eine weitere Post Lauge anwendbar zu machen, benutzt man am besten eine etwas saure Kupfervitriollauge, welche die graue Haut ablöst, indem sich Kobalt und Nickel gegen Kupfer in der Lauge austauschen und das Kupfer wieder rein roth zurückbleibt. Dieselbe Menge Cementkupfer kann so als Träger des Kobalt- und Nickelniederschlages immer zur Verarbeitung einer grossen Menge von Laugen gebraucht werden. Hat man Sulfatlaugen an Stelle von Chloridlaugen zu verarbeiten, so muss man sie vorher mit Chlorkalium umsetzen, oder man muss eine grössere Menge von Kochsalz hinzusetzen.

Zur Gewinnung reiner Kobaltverbindungen kocht M. Perry (Engl. P. 1886 Nr. 1288) die auch Nickel, Eisen und Mangan enthaltende Lösung unter allmählichem Zusatz von Aetznatron, welches zuerst Kobalthydrat fällt. Oder es wird in die Lösung blankes Eisen gestellt, welches zuerst Kobalt fällt.

---

1) Berg- und hüttenm. Ztg. 1888 S. 152.
2) Engineering Mining Journ. 46 S. 103.

Zur Gewinnung von Kobaltsulfat wird nach W. N. Hartley und W. E. Blenkinsop (Engl. P. 1887 Nr. 8922) mit Schwefelkies oder Sodarückständen versetzt, an der Luft geröstet und das gebildete Sulfat ausgelaugt.

Die Verfahren zur Trennung des Nickels von Kobalt prüfte R. Fischer[1]): 1) Terreil, Delvaux und Vortmann benutzten das verschiedene Verhalten der Nickel- und Kobaltsalze in ammoniakalischen und oxydirten Lösungen. Ersterer scheidet aus solcher Lösung das Kobalt mittels Salzsäure als salzsaures Roseokobaltchlorid ab, die beiden letzteren fällen das Nickel mittels Aetzkali als Oxydulhydrat. Die Abscheidung des Roseokobaltchlorids geht jedoch nur äusserst langsam von statten; Fischer konnte auf keinen Fall das rothe Pulver vor acht Tagen erhalten und fand die Angaben C. D. Brauns, der diese Methode in Gemeinschaft mit Fresenius prüfte, bestätigt. Beide wiesen auch nach, dass die Trennung mangelhaft sei. — Nach Delvaux (Compt. rend. 92 S. 723), der das alte Phillips'sche Verfahren auffrischt, wird die beide Metalle enthaltende Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, hierauf Kaliumpermanganat zugegeben, bis die Lösung nach einiger Zeit rosa gefärbt bleibt, und sodann reines Kali zugesetzt. Dieses muss noch ein oder mehrere Male wiederholt werden, da der Niederschlag neben Mangan und Nickel noch Kobalt enthält. Diese Trennung soll nach Delvaux vollständig sein. Fischer bekam jedoch ganz ungenügende Resultate. — Vortmann's Verfahren ist genau dasselbe, nur wendet er als Oxydationsmittel unterchlorigsaures Natron an. — Bei beiden Trennungsarten haben wir kein Mittel in der Hand, welches den Endpunkt der entscheidenden Reaction angibt. Kocht man nicht genügend, so bleibt Nickel in Lösung, kocht man zu lange, so dass sich zu viel Chlorammon zersetzt, so fällt Kobalt mit. Für qualitative Zwecke ist dagegen die Vortmann'sche Methode wegen ihres äusserst scharfen Kobalt-Nachweises zu empfehlen. — 2) Nach M. Ilinski und G. v. Knorre (vgl. S. 210) geschieht die Trennung in essigsaurer Lösung mittels Nitroso-β-naphthols, wobei Kobaltnitroso-β-naphthol ausfällt, während die entsprechende Nickelverbindung in Lösung bleibt. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird schliesslich im Wasserstoffstrom reducirt und als metallisches Kobalt gewogen. — Fleischer und Donath suchen die Sesquioxyde beider Metalle zur Trennung zu verwerthen. Nach Fleischer (Titrirmethode) sollen Nickel und Kobalt in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron oder Bromwasser gefällt werden; die erhaltenen Oxyde, welche er genau der Formel R_2O_3 entsprechend hält, sollen mit einer reinen Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalte gekocht werden, wodurch Nickel vollständig reducirt werden, Kobalt aber unverändert bleiben soll. Den Gehalt an Metall will er durch Eintragen der Sesquioxyde in gemessene Eisenoxydulsalzlösung und Titration mit Chamäleon

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 453.

feststellen. — Donath (1868) fällt ebenfalls die höheren Oxyde, bringt diese in einen geeigneten Destillationsapparat und destillirt mit Salzsäure; das entweichende Chlor leitet er in eine Lösung von Jodkalium und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron. Eine eben solche Portion oxydirt er mit Jod anstatt mit Br, wodurch nur Kobalt als Co_2O_3 gefällt werden soll, und verfährt dann genau so. Fischer konnte nachweisen, dass nach den Angaben beider die gewünschten Sesquioxyde nicht zu erhalten waren, dass überhaupt keine constanten Oxydationsprodukte entstehen. Die Versuche ergaben, dass a) das Oxydationsprodukt des Nickels, erhalten durch Aetzkali und Bromwasser, stets unter Ni_2O_3 liegt; b) dass das Oxydationsprodukt des Kobalts unter denselben Umständen über Co_2O_3 liegt; c) dass das Kobalt, durch Jod oxydirt, ein Oxyd liefert, das ebenfalls über Co_2O_3 liegt; d) dass die erhaltenen Oxydationsprodukte keiner constanten Formel entsprachen, mithin für die Berechnung der Analyse werthlos waren. — Bei Fleischer's Methode ist auch die Reduction des vermeintlichen Ni_2O_3 zu NiO unter den angegebenen Bedingungen keine vollständige; erst starkes Ammoniak gibt einigermaassen befriedigende Resultate. — Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kobalt- und Nickeloxydul in alkalischer Lösung geprüft. Kobalt wird hierdurch fast genau zu Co_2O_3 oxydirt, während Nickel fast unverändert bleibt. Arbeitet man mit Gemischen beider Metalle, so gleichen sich die beiden an sich kleinen Fehler gut aus. Das Wasserstoffsuperoxyd gibt daher ein Mittel in die Hand, Kobalt und Nickel in kürzester Zeit annähernd genau zu trennen. Filtriren, Auswaschen und Abspritzen des Niederschlages fallen weg. Die mit Aetzkali und Wasserstoffsuperoxyd gekochten Oxyde werden nach dem Abkühlen mit Jodkalium und Schwefelsäure versetzt und dann mit Thiosulfat titrirt. (Vgl. J. 1887. 372.)

Aluminium und Magnesium.

Gewinnung von Aluminium. Ch. A. Burghardt (D. R. P. Nr. 45 020) will das durch Fällen von 2,5 Kilogrm. Aluminiumsulfat mit Ammoniak erhaltene Thonerdehydrat mit 1 Liter Wasser übergiessen, unter Umrühren 1,12 Kilogrm. Aetznatron in 1 Liter Wasser gelöst zusetzen, wobei etwas Thonerde im Ueberschuss vorhanden sein soll, dann wird Cyanwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung eine leichte Trübung zeigt. Aus der auf 80° erwärmten Lösung soll das Aluminium dann elektrolytisch gefällt werden.

C. A. Burghardt & W. J. Twining (Engl. P. 1887 Nr. 2602 u. 9389) fällen eine Aluminiumsulfatlösung mit Ammoniak und behandeln den Niederschlag nach dem Auswaschen mit einer zur Bildung des Aluminates hinreichenden Menge Alkali. Nachdem zu der Lösung Cyankalium und Kaliumbicarbonat gefügt sind, wird Cyanwasserstoff zugefügt und die Lösung nun durch den elektrischen Strom zersetzt (?).

Die elektrolytische Herstellung von Aluminium ist nach A. Watt[1]) aussichtslos. Er versuchte saure und alkalische Lösungen, Cyanverbindungen u. dgl. unter den verschiedensten Umständen ohne jeden Erfolg, schliesslich auch geschmolzene Salze (vgl. J. 1886. 163).

Mehr Aussicht auf Erfolg hat die elektrolytische Zerlegung fester Aluminiumverbindungen.

Der bereits (J. 1887. 379) erwähnte elektrische Schmelzofen von H. Cowles wurde auch in Deutschland patentirt (*D. R. P. Nr. 41914).

Bei dem elektrischen Schmelzofen von J. E. Rogerson, J. G. Statter und J. S. Stevenson (D. R. P. Nr. 43470) reichen die Elektroden durch das Ofengehäuse. Auf jeder Seite des Ofens befinden sich Pole eines Magneten, um den Lichtbogen nach Bedarf auseinanderzuziehen und zu verbreitern[2]).

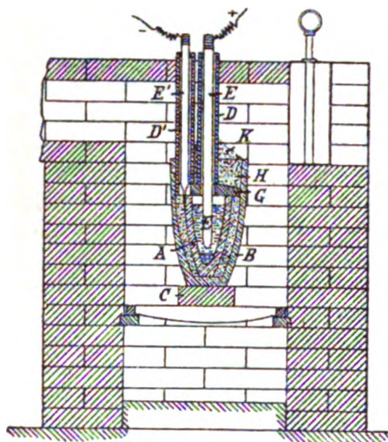
Aluminiumherstellung. E. C. Kleiner-Fiertz in Zürich (D. R. P. Nr. 42022) will Doppelfluorverbindungen, namentlich Kryolith, durch den elektrischen Lichtbogen zerlegen. Die Kohlenelektroden werden so in den mit Bauxit oder Thon ausgefütterten Behälter eingeführt, dass der Lichtbogen im Innern des Behälters entsteht. Das von Eisen und Schwefel freie Aluminiumnatriumfluorid wird bis etwa auf Sandfeinheit gemahlen und in dem Kasten um die Elektroden herum gepackt. Nach Einschaltung des Stromes erhitzt sich die Masse allmählich und schmilzt endlich um den Lichtbogen herum, wobei eine Zersetzung der Doppelfluorverbindung in eine Abscheidung von metallischem Aluminium an der negativen Elektrode eintritt, während eine Doppelfluorverbindung von Natrium in der Masse verbleibt. (Bauxit bindet das Fluor?) Nach Ausschalten des elektrischen Stromes lässt man die Masse erkalten, zerkleinert sie und scheidet das metallische Aluminium ab, während das verbleibende Nebenprodukt in den Handel gebracht oder wiederum in eine Doppelfluorverbindung von Aluminium verwandelt wird[3]). (Die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens — zu dessen Ausführung der Rheinfall herangezogen werden sollte (J. 1887. 378) ist doch recht zweifelhaft. Uebrigens würde sich in dem ähnlichen Siemens'schen Ofen (J. 1881. *125) dasselbe erreichen lassen.)

Aluminiumgewinnung. A. C. Henderson (Engl. P. 1887 Nr. 7426) will Thonerde zur Gewinnung von Aluminium durch den elektrischen Strom zersetzen, unter Verwendung von Kryolith als Schmelz- und Flussmittel. Der aus dichter gut leitender Kohle hergestellte Tiegel A (Fig. 80 S. 298) dient zugleich als negative Elektrode; derselbe ist durch den Kohlenstab E^1 mit der Leitung verbunden und steckt in einem zweiten, aus Graphit bestehenden Tiegel B. Die positive Elektrode E taucht in die geschmolzene Kryolithmasse ein. Tiegel A wird durch den aus

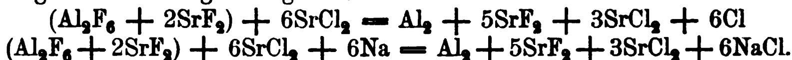
1) London Electr. Rev. Juli 1887.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *442.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *142.

widerstandsfähigem Material hergestellten Deckel *G* geschlossen, auf dem sich zunächst eine Schicht Thon *H* und dann eine Lehmschicht *K* befindet. Sobald nun der mit einer gewissen Menge Thonerde vermischte Kryolith durch den Einfluss der äusseren Feuerung geschmolzen ist, wird der Strom von 3 Volt hindurch geleitet. Nur die Thonerde soll zersetzt werden, während der Kryolith unverändert bleiben soll. Der Sauerstoff sammelt sich an der positiven Elektrode, soll diesen Kohlenstab verbrennen und als Kohlensäure durch Rohr *D* entweichen; das Aluminium sammelt sich unten im Tiegel an. Die Röhre D^1 wird verschlossen gehalten, um den Eintritt der Luft zu verhindern. Der Zersetzung entsprechend wird Thonerde nachgefügt. — Soll eine **Aluminiumlegirung** hergestellt werden, z. B. mit Kupfer, so wird die negative Elektrode aus diesem Metall verfertigt und soll dann durch den Strom mit dem Aluminium zu gleicher Zeit zusammengeschmolzen werden. (Vgl. J. 1886. 160; 1887. 379.)

Fig. 80.



Herstellung von Aluminium. Nach A. **Feldmann** (Engl. P. 1887 Nr. 12 275) wird ein Doppelfluorid von Aluminium und eines alkalischen Erdmetalles, mit einem Ueberschuss des Chlorides eines Metalles dieser letzteren Gruppe, vorzugsweise des Strontiums, **elektrolysirt** oder mittels Natrium zersetzt. Die Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



$$(Al_2F_6 + 2SrF_2) + 6SrCl_2 = Al_2 + 5SrF_2 + 3SrCl_2 + 6Cl$$
$$(Al_2F_6 + 2SrF_2) + 6SrCl_2 + 6Na = Al_2 + 5SrF_2 + 3SrCl_2 + 6NaCl.$$

Chlorkalium kann zugesetzt werden, um die Schmelze leichtflüssiger zu machen, doch ist dann ein noch grösserer Ueberschuss von Strontiumchlorid erforderlich. Der Rückstand wird durch Behandlung mit einer wässrigen Aluminiumchloridlösung wieder regenerirt. (Erfolg recht zweifelhaft.)

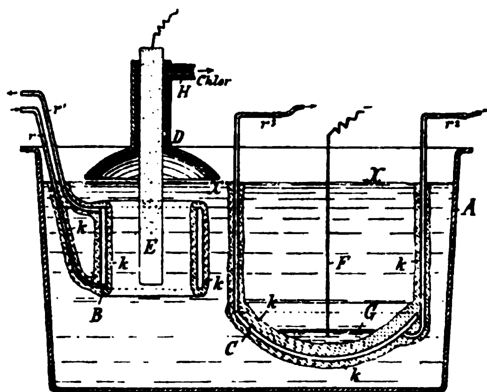
Zur **Herstellung von Aluminium** will A. **Winkler** (D. R. P. Nr. 45 824) geschmolzene phosphorsaure Thonerde oder borsaure Thonerde zwischen Kohlenelektroden zerlegen unter beständigem Ersatz der zerlegten Thonerde. Er meint, man könne bei der Darstellung des Elektrolyten durch Zusammenschmelzen von Thonerde oder Kaolin mit Phosphorsäure und Borsäure das Verhältniss der Säuren zu einander nach Belieben abändern, ohne die Ausscheidung des Aluminiums zu beeinträchtigen; dagegen ist jeder Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden

zu vermeiden, weil durch diese die Thonerde im Gesammtmolekül in Säurestellung gelangt und dann nicht Aluminium, sondern das Metall des Alkalis oder der alkalischen Erde am negativen Pol ausgeschieden wird. (Die praktische Ausführbarkeit dieses Vorschlages erscheint sehr zweifelhaft.)

Schmelzen und Reduciren mit Elektricität. Nach L. Grabau (D. R. P. Nr. 44511) erfolgt die Schmelzung nicht durch den Lichtbogen selbst, sondern innerhalb eines flüssigen Metallpoles unter der Oberfläche und durch die Hitze desselben. Ferner werden die zu schmelzenden Stoffe nicht von oben in den Schmelzofen gebracht, sondern entweder durch den Boden oder durch die Seitenwandung des Schmelztiegels hindurch unterhalb des flüssigen Poles zugeführt und bleiben beständig unter der Oberfläche desselben [1]).

Gekühlte Polzellen will L. Grabau (D. R. P. Nr. 45012) bei der Elektrolyse geschmolzener Salze verwenden. Bei der elektrolytischen Zersetzung eines zur Herstellung von Aluminium verwendeten Bades von Kryolith und Chlornatrium wird z. B. das eiserne Schmelzgefäss *A* (Fig. 81) so hoch erhitzt, dass die Schmelze gut flüssig ist; dieselbe reicht bis zur Linie *x*. Die ringförmige, cylindrische, doppelwandige metallene Zelle *B* wird durch Wasser, welches vermittels des Zuleitungsrohres *r* und Ableitungsrohres *r'* durch den von den Doppelwandungen der cylindrischen Zelle *B* gebildeten Hohlraumes geführt wird, gekühlt. Ein ebenfalls doppelwandiges, muldenförmiges Auffangegefäss *C* dient zur Aufnahme des ausgeschiedenen flüssigen Aluminiums. Zwischen den Doppelwandungen dieses Gefässes hindurch wird vermittels der Zu- bez. Ableitungsrohre r^2 bez. r^3 die zur Kühlung bestimmte Flüssigkeit durchgeleitet. — Infolge dieser Kühlung erstarrt die Schmelze überall an den gekühlten Flächen der Zelle, des Auffangegefässes und der Rohre und bildet an diesen Stellen eine elektrische, nichtleitende Kruste *k*, welche weder von der Schmelze noch von dem Chlor, noch von dem Aluminium angegriffen werden kann. Der für das Chlor bestimmte und deshalb zweckmässig mit einem Ableitungsrohr *H*

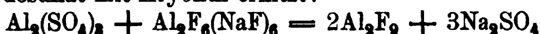
Fig. 81.



1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. *19.

ausgestattete Auffangetrichter *D* berührt die Schmelze nicht und kann deshalb aus einem Material, z. B. aus Porzellan, hergestellt sein, bei dessen Wahl seine Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Schmelze nicht berücksichtigt zu werden braucht. Das an der positiven Elektrode *E* sich entwickelnde Chlor steigt in die Höhe, wird von dem Trichter *D* aufgefangen und durch das mit demselben verbundene Ableitungsrohr *H* abgeleitet, während an der bis in die Mulde *C* reichenden negativen Elektrode *F* sich das Aluminium ausscheidet, welches sich dann vermöge seines grösseren specifischen Gewichtes in der Mulde in geschmolzenem Zustande bei *G* sammelt. Von Zeit zu Zeit kann Mulde *C* aus dem Bade gehoben und das Aluminium ausgegossen werden.

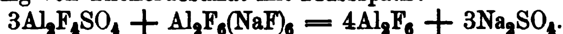
Nach L. Grabau (Engl. P. 1887 Nr. 14356) wird eine Lösung von Thonerdesulfat mit Kryolith erhitzt:



$$Al_2(SO_4)_3 + Al_2F_6(NaF)_6 = 2Al_2F_9 + 3Na_2SO_4$$

Die klare Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand erhitzt. Beim Auslaugen desselben wird das Natriumsulfat ausgewaschen, während Fluoraluminium zurückbleibt.

Statt Thonerdesulfat kann eine Lösung von Aluminium-Fluorid-Sulfat zur Verwendung kommen. Dieses Salz entsteht durch Erhitzen einer Lösung von Thonerdesulfat mit Flussspath:



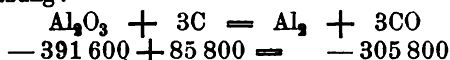
$$3Al_2F_4SO_4 + Al_2F_6(NaF)_6 = 4Al_2F_6 + 3Na_2SO_4.$$

Eine neue elektrische Schmelzanlage nach Cowles (J. 1886. 161) ist kürzlich von der „Cowle,s Syndicate Company" zu Stoke on Trent, England, errichtet[1]). Der Strom von 60 V. und 5 bis 6000 A. wird von einer 400pferd. Crompton'schen Dynamomaschine geliefert. — Die Schmelzöfen selbst bestehen aus Gruben von rechteckigem Querschnitt, deren Wände aus Scharmotte aufgeführt sind. Sie liegen in einer langen Reihe neben einander, doch ist immer nur ein Ofen im Betriebe, während die andern abkühlen, frisch gefüllt oder entleert werden. Zur Leitung des Stromes dienen zwei kräftige Kupferstäbe; der eine läuft oberhalb der Vorderseite, der andere oberhalb der Rückseite der Ofenreihe durch den ganzen Schmelzraum. Dieselben dienen gleichzeitig als Laufschienen für zwei mit Rollen versehene kupferne Klammern. In letztere werden biegsame Kupferdrahtkabel eingeklemmt, welche an ihren unteren Enden ebenfalls mittels einer Klammer zusammengehalten werden. Eine passende Oeffnung in den unteren Klammern gestattet das Aufhängen derselben auf entsprechend geformte Kupferstäbe und ist damit die Verbindung mit den Elektroden hergestellt. Jede Elektrode besteht aus einem Bündel von 7 bis 9 Kohlenstäben von je 64 Millim. Durchmesser, um welche ein cylindrisches Kopfstück gegossen wird — aus Eisen, wenn Ferroaluminium, aus Kupfer, wenn Aluminiumbronze hergestellt werden soll. In der Mitte des Kopfstückes ist einer der bereits erwähnten Kupferstäbe angebracht.

1) Engineering Mining Journ. 46 S. 236.

Die Einführung der Elektroden geschieht durch geneigt liegende gusseiserne Rohre in einander gegenüberliegenden Wänden der Oefen. Durch eine einfache Schraube lassen sich die Elektroden vor- und rückwärts bewegen, wie es zur Stromregulirung erforderlich ist. Auf die Sohle des Ofens kommt eine Schicht gekalkter Holzkohle, dann werden die Elektroden eingeführt, und nach Einsetzen eines Rahmens aus Eisenblech in den Ofen wird der Raum innerhalb dieses Rahmens mit Erz, Metall und Holzkohle, der Raum zwischen diesem und den Ofenwandungen mit Holzkohle gefüllt und der Rahmen dann herausgezogen. Man wirft nun einige Stücke Retortenkohle in den Ofen, um eine Brücke für den Strom herzustellen, bedeckt den noch leeren Raum mit Holzkohle und setzt schliesslich einen in der Mitte durchlochten gusseisernen Deckel auf. Die aus der Oeffnung im Deckel entweichenden Gase werden angezündet und durch ein Rohr in eine Kammer geleitet, in welcher sich mitgerissene Thonerde absetzt. Durch eine Abstichöffnung in der Ofensohle wird die sich dort ansammelnde Legirung abgelassen. Die Schlacke, welche aus einem sehr innigen Gemische von Legirung und Kohle besteht, wird zerkleinert und von der Kohle durch Waschen getrennt. Die so gewonnene Legirung wird einer neuen Beschickung zugesetzt. — In den Oefen dieser Anlage werden täglich 750 bis 1000 Kilogrm. Ferroaluminum bez. Aluminiumbronze mit 15 bis 17 Proc. Aluminium hergestellt. Die Bronze wird durch Umschmelzen unter Zusatz von Kupfer auf die zum Verkauf bestimmten Sorten von 1,25, 2,5, 5, 7,5 und 10 Proc. Aluminium gebracht und in Barren von 5 bis 6 Kilogrm. gegossen. Der elektrische Kraftaufwand für 1 Kilogrm. Aluminium beträgt durchschnittlich 50 Stundenpferd. —

Die Zersetzung:



$$Al_2O_3 + 3C = Al_2 + 3CO$$
$$-391\,600 + 85\,800 = \quad -305\,800$$

erfordert nach Berechnungen des Verf.[1] für 1 Kilogrm. Aluminium nur $305\,800 : 55 = 5560$ W.-E., während von der Maschine $635 \times 50 = 31\,750$ W.-E. geliefert werden müssen. Werden diese 50 Std.-Pferd durch eine Dampfmaschine geliefert, so sind mindestens 75 Kilogrm. Kohlen entsprechend etwa 560 000 W.-E. erforderlich. Wir hätten somit nur 1 Proc. der theoretischen Leistung.

Es ist besonders beachtenswerth, dass elektrolytisch hergestelltes Aluminium thatsächlich noch immer nicht im Handel ist (die Cowles'sche Bronze kann dabei nicht in Frage kommen), weil anscheinend die elektrolytische Herstellung dieses Metalles wegen praktischer Schwierigkeiten überhaupt nicht vortheilhaft ist. Thatsächlich sind die, welche sich anhaltend und eingehend mit dieser Frage beschäftigt haben, zum Natriumverfahren zurückgekehrt, nur dass statt des Chloraluminiums jetzt Fluoraluminium vorgezogen wird (vgl. J. 1886. 163; 1887. 378).

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1889 S. 14.

Um bei Herstellung von Aluminium aus seinen Halogenverbindungen durch Natrium der Reaction den explosionsartigen Charakter zu nehmen, wird nach J. B. Thompson und W. White (D. R. P. Nr. 42 578; Engl. P. 1887 Nr. 8427) das Natrium vorgewärmt. Hat man z. B. Kryolith als Rohstoff, so legt man zur Herstellung von Kupferlegirungen 5 Th. Natrium auf den Boden eines Tiegels und überdeckt dasselbe mit 16 Th. fein gepulverten Kryoliths. Man erhitzt bis ungefähr 100°. Ist das Natrium weich geworden, so rührt man den Tiegelinhalt mit einem Eisenspatel oder anderen geeigneten Werkzeuge gut durcheinander, indem man langsam abkühlen lässt. Der gewollte Kupferzusatz wird vor der Reduction in Gestalt von gekörntem Kupfer gemacht. Das Kupfer schmilzt während der Reduction ein, legirt sich mit dem Aluminium und die Legirung sinkt zu Boden. — Zur Gewinnung von reinem Aluminium sollen 3 Th. Natrium und 4 Th. gepulverter Kryolith, wie oben angegeben, behandelt werden; nach dem Abkühlen wird die Schmelze noch mit 4 Th. Chloraluminium versetzt und dann reducirt (?). — Zur Erweichung des mit Kryolith überschichteten Natriums dient ein Wasserbad *E* (Fig. 82 bis 84). Der Kessel *F* kann ein ge-

Fig. 82.

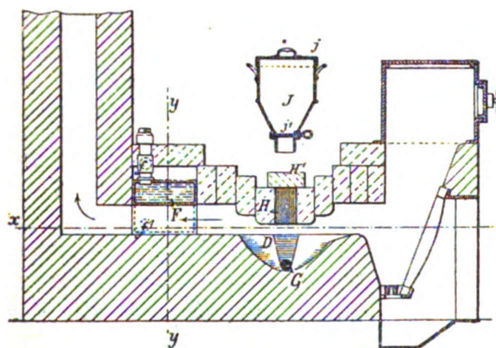


Fig. 83.

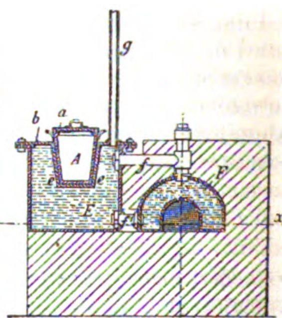
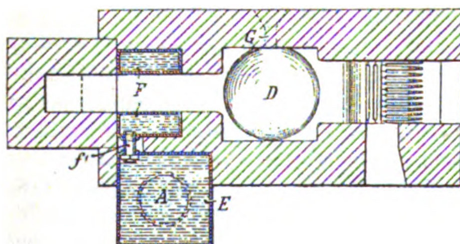


Fig. 84.



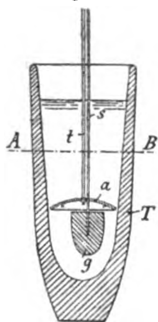
wöhnlicher Sattelkessel sein, wie solche bei Heizapparaten benutzt werden. Das zweckmässig aus Gusseisen hergestellte Gefäss für das Wasserbad *E* ist mit einem Deckel *b* geschlossen, in dessen Vertiefung *c* das mit dem überschichteten Natrium beschickte Gefäss *A* eingesetzt wird, welches mittels Deckel *a* verschlossen werden kann. Das Wasserbad *E* ist in seinem oberen und unteren Theile durch die Rohre *f*

in freier Verbindung mit dem Kessel *F*, so dass das Wasser beständig kreist. Das Druckentlastungsrohr *g* kann so weit verlängert werden, dass der abziehende Wasserdampf in ihm zur Verflüssigung gelangt und das Dampfwasser zurückfliesst. Der Reductionsherd des Flammofens ist mit einer halbkugelig vertieften Sohle *D* versehen mit nach der Seite abgeführtem Abstich *G*, welcher während der Arbeit mit einem feuerfesten Pfropfen zu verschliessen ist. Im Gewölbe des Reductionsherdes ist oberhalb der Sohle *D* die mittels feuerfester Platte H^1 zu verschliessende Beschickungsöffnung *H* angeordnet. In letztere passt gut ein Auffüllkasten *J*, der oben mit Deckel *j* und unten mit einem Schieber j^1 versehen ist. Der Kasten fasst gerade eine Ladung. Sobald der Ofen auf Hellrothglut gebracht ist, hebt man die Platte H^1 ab, setzt den beschickten Kasten *J* in *H* ein und zieht den Schieber zurück, so dass die Ladung auf die Sohle *D* fällt. Dann hebt man den Trichter ab und setzt die Oeffnung wieder zu. Ist die Reaction beendet, so öffnet man den Abstich.

Bei dem bisherigen Verfahren zur Darstellung von Aluminium durch Schmelzen von Kryolith oder Chloraluminium mit Natrium bringt man nach C. Netto (D. R. P. Nr. 45198) statt der 13 Proc. Aluminium, welche der Kryolith enthält, nur ungefähr 4 bis 5 Proc. aus, so dass also nur 30 bis 40 Proc. Aluminium gewonnen werden, während der Rest in der Schlacke bleibt. Andererseits können theoretisch bei Anwendung von 100 Th. Natrium 40 Th. Aluminium gewonnen werden, während man thatsächlich nur ungefähr 12,5 Th. Aluminium erhält. Demgemäss gehen ungefähr 70 Proc. des angewendeten Natriums verloren. Das angebrachte Aluminium ist ferner unrein, enthält Eisen, wenn die Darstellung in eisernen Tiegeln erfolgte, und Silicium, wenn thonhaltige Gefässe benutzt wurden, derart, dass die Summe der Verunreinigungen nicht unter 3 Proc., in der Regel aber weit mehr beträgt. Auch ist das Aluminium nach beendeter Umsetzung niemals in einem zusammenhängenden Klumpen (Regulus) vereint, sondern es ist in Form von Kügelchen, zum Theil unendlich fein, in der ganzen Schlacke vertheilt, sodass die Vereinigung dieser Theilchen nur unter Verlust gelingt. — Zur Vermeidung dieser Uebelstände werden 100 Th. Kryolith und 30 bis 100 Th. abgeknistertes Kochsalz in einem feuerfesten Thontiegel bei Rothglut unter aufgesetztem Deckel zur Vermeidung von Verflüchtigung geschmolzen. Sobald die Masse vollständig flüssig ist, werden 35 Th. Natrium in einem oder auch mehreren Stücken mittels eines besonderen Gezähes auf den Boden des Bades eingeführt. Die Umsetzung tritt sofort ein und ist schon nach wenigen Augenblicken beendet, warauf man den Tiegel aus dem Feuer nimmt und seinen Inhalt in eine tiegelartige gusseiserne Form giesst, um eine rasche Erstarrung der Masse zu erzielen. Nach dem Festwerden derselben wird die Form umgestürzt und das Aluminium, welches in einem einzigen Klumpen nahe am Boden der Form vereinigt ist, durch einige Hammerschläge von der Schlacke getrennt. — Damit das Verfahren völlig gelingt,

ist vor allem erforderlich, dass die Schmelze vor dem Einbringen des Natriums gut flüssig ist. Das Schmelzen darf einerseits nicht zu lange dauern, um die Auflösung von Silicium zu beschränken, andererseits aber auch der leicht eintretenden Verflüchtigung und hieraus sich ergebenden Zähflüssigkeit des Bades wegen bei nicht zu hoher Temperatur geschehen. — Zur Vermeidung von Explosionen beim Einführen des Natriums in die flüssige Schmelze darf das Natrium keine Hohlräume, keine Feuchtigkeit oder Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten. Es ist daher vorzuziehen, das Natrium unmittelbar vor seiner Benutzung in einem verschlossenen eisernen Tiegel umzuschmelzen, in geeignete Formen zu giessen und nach dem Erstarren gegen Feuchtigkeit zu schützen. Um das Natrium in fester Form schnell bis auf den Boden des Bades einzuführen, bedient man sich zweckmässig eines Gezähes, welches besteht aus einem einfachen Eisenstab *s* (Fig. 85 u. 86), an den man das in das Bad einzuführende Stück Natrium *g* anspiesst, und aus einer mit Löchern versehenen schalenförmigen Scheibe *a*, welche an dem Ende einer Stange *t* befestigt ist und einen radialen Schlitz besitzt. Um Abkühlung möglichst zu vermeiden, spiesst man das Stück Natrium *g* an den Stab *s*, erwärmt die Scheibe *a* bis zur Rothglut, bringt den Stab *s* und Scheibe *a* mit Stange *t* bereits ausserhalb des Tiegels *T* in die aus Fig. 85 u. 86 ersichtliche gegenseitige Lage und taucht dann das Ganze plötzlich bis auf den Boden des Tiegels *T* ein, ehe noch das Natrium Zeit findet, an der Oberfläche des Bades zu schmelzen und in Brand zu gerathen. Die Scheibe *a* verhindert hierbei, dass das specifisch leichte Natrium nach dem Eintauchen in die Höhe steigt, während die in der Scheibe angeordneten Löcher ein vertheiltes Aufsteigen des geschmolzenen Natriums in dem Bade gestatten. — Der sofortige Eintritt der von einer Flammenerscheinung begleiteten Umsetzung wird an dem lebhaften Aufwallen der ganzen Masse, sowie an dem Erzittern der beiden Eisenstäbe *s* und *t* wahrgenommen. Sobald diese Erscheinungen aufhören, was nach wenigen Augenblicken schon der Fall ist, kann man die Umsetzung als beendet erachten und den Tiegel seines Inhalts entleeren. — Auf diese Weise soll nahezu sämmtliches Natrium für die Umsetzung nutzbar gemacht werden. Infolge der plötzlich eintretenden lebhaften Umsetzung wird nicht nur eine gründliche Vermischung des Natriums mit dem Bade, sondern auch eine bedeutende Temperaturerhöhung bewirkt. Das Bad, welches vorher syrupartig war, wird demgemäss dünnflüssig wie Wasser, so dass die Vereinigung des im Bade vertheilten Aluminiums in solchem Maasse begünstigt wird, dass man nach dem Ausgiessen des Tiegelinhalts in der erstarrten Masse einen einzigen zusammenhängenden Aluminiumklumpen findet, während die

Fig. 85.



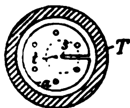


Fig. 86.

Schlacke für das unbewaffnete Auge nicht wahrnehmbare Aluminiumkügelchen enthält. Da die Umsetzung überaus glatt verläuft und das Ausgiessen der Masse aus dem Tiegel schnell erfolgt, so wird ein Wiederauflösen des Aluminiums nur in ganz unerheblichem Maasse stattfinden, also ein hohes Ausbringen einerseits und ein reines Produkt andererseits gesichert. Es gelingt auf diese Weise z. B. bei Anwendung von nur 35 Proc. Natrium des Gewichtes an Kryolith bis zu 77 Proc. des in demselben enthaltenen Aluminiums, also mehr als das Doppelte gegen früher auszubringen. Um in dieser Beziehung auch die in der flüssigen Schmelze nach Beendigung der Umsetzung vorhandenen, der Vereinigung zu einem Klumpen entgangenen, kleinen Aluminiumtheilchen zu gewinnen, empfiehlt es sich, das Bad mit einem kupfernen Stabe umzurühren. Hierbei schlagen sich jene Aluminiumtheilchen auf der Kupferstange unter Bildung von Aluminiumbronze nieder. In gleicher Weise kann man kupferne Gefässe oder andere Gegenstände aus Kupfer durch Eintauchen in das Bad unmittelbar nach beendeter Umsetzung auf der Oberfläche mit einer Schicht von Aluminiumbronze überziehen. Auch durch Eintauchen anderer Metalle kann derselbe Zweck erreicht werden, sofern jene Metalle mit Aluminium eine Legirung eingehen. — Nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenes Aluminium soll nur 1,0 bis 1,5 Proc. Verunreinigungen enthalten, während das gangbare Handelsaluminium ungefähr 3 Proc. Unreinigkeiten enthält. Die Kosten der Erzeugung des Aluminiums sollen sich, ganz abgesehen von der Reinheit des Erzeugnisses und der demgemäss fortfallenden weiteren Reinigung desselben, auf ungefähr $^1/_3$ bis $^1/_4$ der Kosten des bisherigen Verfahrens stellen. — Eine andere Vorrichtung zum Eintauchen des festen Natriums kann die Gestalt einer Glocke haben, oder in einem hohlen Gefäss von irgend einer Form, als Kugel, Cylinder, mit durchlochten Wandungen bestehen. Das aus dünnem Schmiedeisen hergestellte hohle Gefäss *a* (Fig. 87 S. 306) enthält eine Anzahl Oeffnungen *i* und ist an der eisernen Stange *t* befestigt. Dieses Gefäss setzt man in die zweitheilige Form *h*, welche dasselbe dicht umschliesst, giesst darauf flüssiges Natrium durch den der Oeffnung *f* entsprechenden Eingusstrichter *e* ein, bis *a* gefüllt ist, lässt das Natrium erstarren und entfernt dann die Form *h* von dem Gefäss *a*. Der so hergestellte „Taucher“ ist nun zum Gebrauche fertig. — Ein einfaches Verfahren besteht darin, dass man einen Tiegel *F* (Fig. 88), nachdem dessen Inhalt geschmolzen ist, aus dem Ofen nimmt und mit einem gut schliessenden Deckel *D*, welcher mittels an seiner unteren Seite angeordneter Vorsprünge *l* eine Natriumscheibe *g* trägt, zudeckt, durch eine entsprechend geformte Zange *k*, welche mit einer ringförmigen Klaue den unteren Theil des Tiegels mit der anderen, gleichfalls ringförmigen Klaue den cylindrischen Knopf *u* des Deckels *D* umfasst, den Deckel fest aufdrückt und den Tiegel beliebig oft stürzt, wobei noch vorhandenes metallisches Natrium infolge seines geringeren specifischen Gewichtes immer wieder durch die geschmolzene Masse nach oben steigt, bis sämmtliches Natrium

gebunden bez. aufgebraucht ist. — Dieses Verfahren, welches eine vollkommene Mischung ohne jeden Natriumverlust durch Verflüchtigung bewirkt, zeigt neben diesem Vorzug insofern noch den Nachtheil, dass bei Verwendung thönerner Tiegel ein guter Verschluss des Deckels

Fig. 87.

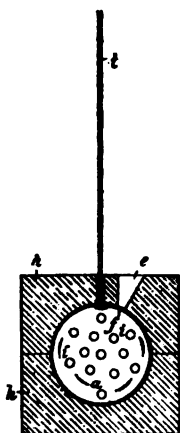


Fig. 88.

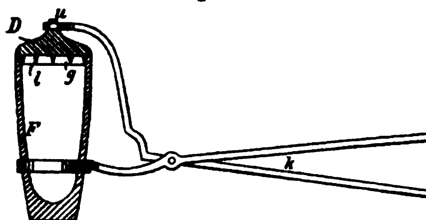
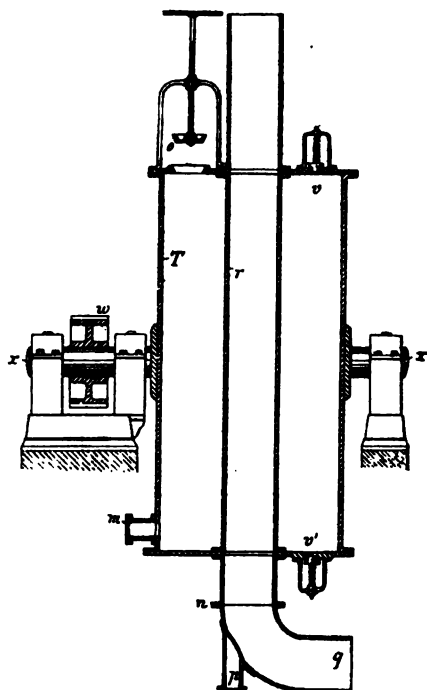


Fig. 89.



Schwierigkeiten bietet, während bei Anwendung eiserner Gefässe der Gehalt des Aluminiums an Eisen steigt. Wird die Schmelzung in eisernen Tiegeln vorgenommen, so enthält das gewonnene Aluminium leicht 14 Proc. und mehr Eisen; durch vorheriges Schmelzen in thönernen Gefässen und Uebergiessen in eiserne Gefässe behufs Reduction vermeidet man zwar den hohen Eisengehalt, dieses Verfahren ist aber umständlich.

Bei der Wichtigkeit des Mitismetalls (S. 279) würde sich für ein eisenreiches Aluminium ausgiebige Verwendung finden, namentlich wenn dasselbe dabei siliciumarm und wegen der Möglichkeit der Herstellung in grossem Maassstabe verhältnissmässig niedrig im Preise ist. Das eiserne, auf der Welle *x* (Fig. 89) befestigte cylindrische Gefäss *T* wird mit der zu zersetzenden Aluminiumverbindung und dem Fluss-

mittel durch die Einfüllvorrichtung *o* beschickt, das Ende *n* des Heizrohres *r* mit dem Gasgenerator durch die Leitung *q* in Verbindung gesetzt und durch *p* Luft zugeleitet. Sobald die das Rohr *r* durchstreichende Flamme die Mischung zum Schmelzen gebracht hat, wird durch die Einfüllvorrichtung *o* festes oder flüssiges Natrium eingetragen, die Einfüllvorrichtung *o* verschlossen, die Verbindung von *n* mit *q* gelöst und das Gefäss *T* vermittels der Riemscheibe *w* in Drehung versetzt. Nach der kurz darauf vollendeten Umsetzung bringt man die Vorrichtung in die lothrechte Lage, öffnet *m* und lässt Schlacke und Aluminium in einen Stechtiegel laufen. Natürlich kann man auch eine ausgefütterte Vorrichtung anwenden, welche dann also ein eisenarmes Produkt liefert. — Ein Verfahren, welches entsprechend dem Heaton'schen Verfahren zur Darstellung von Reactionsfrischstahl aus Gusseisen ausgebildet ist, indem man an Stelle des Salpeters metallisches Natrium und an Stelle der durchlochten Eisenplatte bez. des Eisengitters ein aus Aluminium hergestelltes Sieb verwendet, soll für Massenproduktion aussichtsvoll sein.

Aluminiumfabrikation. The Alliance Aluminium Co., welche das Netto'sche Aluminiumgewinnungsverfahren im Grossen ausbeutet, will 1 Kilogrm. Aluminium zu etwa 18 Mark herstellen können, jedoch vorerst zu etwa 44 Mark in den Handel bringen.

Zur Gewinnung des bei dem Verfahren nothwendigen Natriums wird reines Aetznatron in Pfannen geschmolzen und mit zerkleinerten Koksstücken gemischt. 50 Kilogrm. der Mischung werden auf einmal in eine lange, schmale Retorte gebracht, welche sich in einer Feuerung befindet. Ein Theil des Natriumoxydes wird durch die Kohle reducirt, das Natrium wird aufgefangen, während der Rest als Natriumcarbonat zurückbleibt. (Vgl. S. 317.)

Zur Aluminiumgewinnung wird gepulverter Kryolith mit Chlornatrium gemischt, die Mischung geschmolzen. Man lässt nun die Schmelze in ein Gefäss fliessen und bringt Natriumstücke hinein, welche bis zur vollständigen Verflüchtigung — es genügen hierzu einige Minuten — auf dem Boden festgehalten werden. Der Natriumdampf reducirt einen Theil des geschmolzenen Kryoliths. Man nimmt die Schlacke ab und lässt die Schmelze in einem Tiegel erkalten. Auf dem Boden findet sich ein Aluminiumregulus vor.

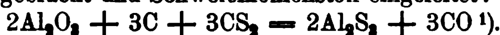
Zur Reduction von 1 Th. Aluminium sind 5,5 Th. Natrium erforderlich. Das Metall soll sehr rein und von der Gesellschaft in grossen Barren geliefert werden.

Um bei Herstellung von Aluminium das Natrium rasch untertauchen zu können, wird es nach A. B. Cunningham (Engl. P. 1887 No. 16727) mit Blei zusammengeschmolzen und so in die geschmolzene Aluminiumverbindung gebracht.

Herstellung von Aluminium, Magnesium, Calcium und ähnlicher Metalle. Nach W. P. Thompson, Liver-

pool und G. A. Faurie (Engl. P. 1887 Nr. 10 043) wird das Oxyd des betr. Metalles (z. B. Thonerde) innigst mit Schwefel und Kohlenstoff gemischt, indem man etwa 1,5 Kilogrm. Thonerde mit 0,5 Liter Erdöl oder anderm Kohlenwasserstoff zusammenknetet und etwa 500 Grm. Schwefelsäure dazwischenrührt. Die Mischung wird in einen rothglühenden Tiegel geworfen und dann wieder abgekühlt. Es werden nun Späne von Zink, Kupfer, Eisen oder Blei der Masse bis zur Hälfte ihres Gewichts beigemischt und das Ganze in einem Tiegel 2 bis 3 Stunden auf Weissglut erhalten.

Aluminium wollen D. G. Reillon, S. T. Montagne in Nantes und O. L. Bourgerel in Paris (D. R. P. Nr. 41 891; Engl. P. 1887 Nr. 4576) aus Schwefelaluminium herstellen. Thonerde wird mit Theer gemischt unter Luftabschluss geglüht, die zerkleinerte Masse in eine Retorte gebracht und Schwefelkohlenstoff eingeleitet:



$$2Al_2O_3 + 3C + 3CS_2 = 2Al_2S_3 + 3CO$$ [1]).

Nach O. M. Thowless (Engl. P. 1886 Nr. 14 407) wird Chloraluminium, welches durch Lösen frisch gefällter Thonerde in Salzsäure bereitet ist, oder Aluminiumfluorid mit Kalk, Kohle, Soda und Kryolith gemischt, in geschlossenen Gefässen auf starke Rothglut erhitzt. Aus der Schmelze wird durch Waschen und Lösen des Flusses das reducirte Aluminium gewonnen.

Ein neues Aluminiumverfahren wird angeblich [2]) durch die Gebr. Brin in ihrem Laboratorium gezeigt. Thonerde wird mit einem Flussmittel (die Natur desselben bleibt bis zur Auslegung der Patente Geheimniss), Roheisen und Koks in einem kleinen Schachtofen unter Zuführung von Sauerstoff erhitzt und soll ein „Aluminiumstahl" von 1,75 Proc. Aluminium entstehen. Die Gussstücke waren von sehr weisser Farbe, blasenfrei und sehr klangreich. Silicium und andere Verunreinigungen des Roheisens waren in die Schlacke übergegangen.

J. S. Howard und F. M. Hill (Amer. P. Nr. 378 136) wollen aus wässriger Lösung gewonnenes Chloraluminium in mit Kalk gefütterten Tiegeln mit Kohle, Kryolith, Flussspath und Kaliumbisulfat unter einer Decke von Zinnchlorid und Chlornatrium schmelzen, die erhaltene Legirung mit Blei zusammenschmelzen, das Aluminium abschöpfen und durch Schmelzen auf poriger Unterlage reinigen.

Aluminiumlegirungen. Nach H. C. Bull (Engl. P. 1887 Nr. 10 199 A) wird das mit Alnminium zu legirende Metall aus der Lösung seines Sulfates auf einer Kathode von Aluminium elektrolytisch niedergeschlagen. Die Anode soll aus Aluminium oder einem unlöslichen Stoff bestehen. Sobald genügend Metall auf der Anode niedergeschlagen, wird dieselbe zusammengeschmolzen. (Erscheint ganz aussichtslos. F.)

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *142 u. 588.
2) Engineering Mining Journ. 46 S. 346.

Zum Ueberziehen von Metallen mit Aluminium will R. de Montgelas (Engl. P. 1887 Nr. 1750) eine wässerige Lösung von Chloraluminium und Chlornatrium elektrolytisch zerlegen. (Vgl. S. 296.)

Zur Herstellung von Aluminiumbronze wird nach W. A. Baldwin (Am. P. Nr. 378278 u. 394091) Thonerde mit Kohle, Chlornatrium geschmolzen, dann das betreffende geschmolzene Metall eingetragen.

Nach E. Cleaver (Engl. P. 1887 Nr. 1276) wird eine Lösung von 4 Th. Aluminiumsulfat mit 1 Th. Russ vermischt, getrocknet und mittels einer Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme in einem mit Kalk ausgefütterten Ofen möglichst hoch erhitzt, wobei stets ein Ueberschuss von reducirendem Gas vorhanden sein muss. Die im Ofen kalt gewordene Masse wird dann, wenn eine Eisen-Aluminiumlegirung dargestellt werden soll, mit der 20fachen Menge fein gepulvertem Gusseisen gemischt und geschmolzen, oder mit Kupfer, wenn Aluminiumbronze gewünscht wird. Aluminiumferrocyanid, allein oder mit Kohle erhitzt, gibt angeblich eine reiche Eisen-Aluminiumlegirung, welche noch mehr Eisen aufnimmt.

Zur Herstellung von Aluminiumlegirungen will A. Mann (D. R. P. Nr. 45755; Engl. P. 1887 Nr. 9313) Aluminiumsulfat mit Chlornatrium erhitzen, das erhaltene Gemenge von Chloraluminium und Natriumsulfat mit Aetzkalk versetzt, einige Wochen liegen lassen, so dass ein Theil des Chloraluminiums unter Bildung von Chlorcalcium in Thonerde übergeht. Andererseits soll Aluminiumsulfat mit Kohle zu Schwefelaluminium reducirt werden. Dasselbe soll mit dem ersten Gemenge und mit zerkleinertem Kupfer zusammengeschmolzen Aluminiumbronze geben (?).

Zur Herstellung von Aluminiumbronze mischte W. Hampe[1]) Thonerde mit der zur Reduction erforderlichen Menge von Kienruss, setzte die berechnete Menge Kupfer in Form von Feilspänen hinzu, brachte Alles in einen Tiegel aus Gaskohle oder gepresster Kohle, diesen in einen Graphittiegel, der gut verklebt wurde, und erhitzte im Zugofen bez. Gebläseofen. Geschah letzteres, so war der Zwischenraum zwischen Kohlentiegel und Graphittiegel mit reinem Quarzsand ausgefüllt. — Um noch innigere Mischungen zu erzielen, wurde statt des metallischen Kupfers sein Oxyd angewendet nebst der zu seiner Reduction erforderlichen Kohle; oder aber, es wurde Aluminium- und Kupfernitratlösung gemischt, das Gemisch zur Trockne gebracht und der Rückstand durch Glühen in die Oxyde verwandelt. Die versuchte Reduction aller dieser Oxydgemische durch Kohle misslang völlig, auch bei den höchsten Temperaturen des Deville'schen Ofens. — Er setzte dann in den wechselndsten Verhältnissen Stoffe hinzu, welche beim Schmelzen Thonerde auflösen, wie Fluornatrium, Fluorbaryum, Flussspath, Kryolith oder Natriumcarbonat, Aetzbaryt u. dgl. und hoffte, dass in diesem gelösten

1) Chemikerztg. 1888 S. 391.

Zustande die Reduction der Thonerde bei gleichzeitiger Gegenwart des Kupfers durch Kohle erfolgen werde, allein vergeblich. Er erhielt Kupferreguli, welche wohl etwas Silicium aufgenommen hatten, niemals aber Aluminium. Die Thonerde fand sich in der Schlacke wieder und zwar bei Anwendung der Fluorverbindungen oft in schönen Krystallblättchen ausgeschieden. — Einen Beweis für die Höhe der Temperatur im Deville'schen Ofen gibt die Frittung der Quarzfütterung zwischen innerem Kohlentiegel und äusserem Graphittiegel. Wenn aber eine, dem Schmelzpunkte des Quarzes nahe Temperatur nicht hinreicht zur Reduction von Thonerde neben Kupfer durch Kohle, so thut es auch sicher nicht die Hitze des elektrischen Schmelzofens, obgleich sie allerdings noch höher ist. Hampe glaubt deshalb, dass die Vorgänge bei der Erzeugung der Aluminiumbronze nach dem Cowles-Process nicht sowohl in einer Dissociation der Thonerde im elektrischen Schmelzofen beruhen, sondern vielmehr auf einer elektrolytischen Zersetzung der vom Flammenbogen geschmolzenen Thonerde durch den Strom. (Vgl. J. 1886. 162; 1888. 300.) Zwei Analysen von Produkten der Cowles Comp. ergaben:

	Aluminiumbronze	Siliciumbronze
Kupfer	90,058	93.35
Aluminium	8,236	—
Silicium	1,596	6,32
Eisen	Spur	0,34
Kohlenstoff	0,104	—
Magnesium	0,019	—
	100,013	100,01

Die Abscheidung von Aluminium durch Elektrolyse aus wässrigen Lösungen des Metalls ist mehrfach patentirt, kann und wird aber nie gelingen (wie Ref. — J. 1884. 159 — schon früher fand; vgl. auch S. 297). — Es gelang auch nicht, aus Kryolith Aluminiumbronze darzustellen durch Reduction des Minerals mittels Natriums unter gleichzeitiger Anwendung von Kupfer. Hampe schüttete z. B. ein Gemenge: 44 Grm. feine Kupfergranalien, 15 Grm. Natrium in Stückchen und 100 Grm. fein gepulverten Kryolith in einen zum Rothglühen erhitzten Kohlentiegel und brachte die Masse dann rasch zum Fluss. Es trat kein Reactionsgeräusch ein, wie sonst bei Reductionsprocessen mittels Natrium, vielmehr verdampfte das Natrium und der Kupferregulus enthielt nur Spuren von Aluminium. — Bei einem Versuch, ein Gemenge von Kryolith und etwas eines vorher zusammengeschmolzenen Gemisches von 7 Th. Kochsalz und 9 Th. Chlorkalium in feurig flüssigem Zustande zu elektrolysiren, befand sich die geschmolzene Masse in einem besonders eingerichteten Kohlentiegel, dessen Boden mit flüssigem Kupfer bedeckt war. Letzteres bildete den negativen Pol einer kräftigen Batterie aus 12 grossen Eisen-Zink-Elementen; als positiver Pol tauchte oben in die Schmelze eine Stange aus Gaskohle. An dieser entwickelte sich beim Schliessen der Batterie lebhaft Chlor, und vom Boden des Tiegels stiegen

flüssige Metallkügelchen auf; dieselben verbrannten an der Oberfläche und bestanden aus Natrium. Trotzdem also das flüssige Kupfer mit nascirendem Natrium einerseits und Kryolith andererseits in Berührung war, wurde letzterer nicht reducirt. Der Kupferregulus enthielt nach dem Versuche eine kaum nachweisbare Spur von Aluminium.

Eisenaluminiumlegirungen. J. Clark (D.R.P.Nr. 42601) will Chloraluminiumhydrat, $AlCl_3OH_2$, mit reducirenden Stoffen gemischt in Gegenwart von Eisen u. dgl. erhitzen. Angeblich wird dann unter Entweichung von Chloriden das reducirte Aluminium mit dem Eisen unmittelbar legirt. Man rührt gewöhnlichen braunen Thon mit 8 Th. Königswasser an und lässt einen Tag lang stehen. Das so gewonnene Chloraluminiumhydrat wird nun mit 4 Th. Aetzkalk versetzt, zwei Tage lang stehen gelassen, dann in flachen Pfannen getrocknet. Statt Kalk kann man auch gekörntes Zink, Eisenspäne, Ammoniak oder doppelt kohlensaures Ammoniak (? F.) verwenden. Dieses Gemenge soll man dem „Eisenerz während des Röstprocesses oder während des Schmelzens desselben im Gebläseofen oder Cupolofen zusetzen. Das Aluminium wird dabei von dem Eisen aufgenommen und bildet mit demselben eine Legirung, oder aber man kann das Aluminiumpulver mit den anderen bei der Umwandlung von Eisen in Stahl bei dem Cementirungsverfahren benutzten Stoffen mischen, oder man kann dasselbe zu Eisen- oder Stahlstücken oder Eisen- oder Stahlspänen mengen und dann in Schmelztiegeln schmelzen. Auch kann man beim Bessemern das Pulver mit der Gebläseluft dem Metall zuführen. In allen diesen Fällen wird das Aluminium mit dem Metall legirt.“ (Ob auf diese Weise nennenswerthe Mengen Aluminium in das Eisen übergehen, erscheint doch fraglich. F.)

Ueber den Einfluss des Aluminiums auf Gusseisen haben W. J. Keep, C. F. Mabery und L. D. Vorce[1]) Versuche ausgeführt. Um darüber Aufschluss zu erhalten, ob das Aluminium im Eisen bleibt, wurden 0,25 Proc. Aluminium zugesetzt. Schon diese geringe Menge ist von sehr bemerkbarem Einfluss auf die Structur des Gusses. Der Bruch ist weisser, feinkörniger und sehr gleichartig, und ist die Neigung des Eisens zu einem etwas spiegelnden Aussehen gänzlich verschwunden. Die Zunahme der Festigkeit beträgt etwa 20 Proc.; der Widerstand gegen Stoss ist um über 70 Proc. erhöht. Zur zweiten Schmelze wurde der Rückstand von der ersten mit dem Abfall von den Gussstücken benutzt und so viel von dem Eisen hinzugefügt, um den Aluminiumgehalt auf 0,20 Proc. zu bringen. Der Einfluss des Aluminiums war in diesem Falle noch grösser, als im vorhergehenden. — Die folgenden Schmelzen zeigten dasselbe Resultat. Das noch vorhandene Aluminium, obgleich durch die jedesmaligen Zusätze von Eisen der Gehalt desselben verringert wird, bewirkt immer noch dichtere Güsse, und ist diese Wirkung so augenscheinlich, dass die Gegenwart des Aluminiums

1) Journ. Frankl. Inst. 126 S. 220; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 605.

auch bei einem Procentsatze von 0,10 Proc. nicht bezweifelt werden kann. — Aluminium hat ferner die Eigenschaft, mehr als irgend ein anderes Element, den grössten Theil des Kohlenstoffs so lange gebunden zu halten, bis das Metall eine Zähigkeit erreicht hat, welche die Abscheidung des in den graphitischen Zustand übergehenden Kohlenstoffs verhindert. Dieser Theil des gebundenen Kohlenstoffs scheidet sich bei Gegenwart von Aluminium erst im Augenblicke des Erstarrens als Graphit aus und lagert sich daher sehr gleichmässig durch den ganzen Guss ab. In Folge dieser rechtzeitigen Graphitbildung wird weisses Gusseisen nicht nur in graues verwandelt, sondern es scheint sich der ganze Charakter des Metalles zu ändern. Die Abscheidung des Kohlenstoffs scheint ganz plötzlich stattzufinden und zwar im Augenblicke der Krystallisation, und ist es daher erklärlich, dass die Zeit, während welcher die Abkühlung stattfindet, von so geringem Einfluss auf die Eigenschaften des Gussstückes ist. Die dünnen, schnell gekühlten Stücke sind so grau wie die dickeren, langsam kühlenden.

Die Wirkung des von Nordenfeldt empfohlenen Aluminiumzusatzes bei den sog. Mitisgüssen (vgl. S. 279) ist nach J. W. Spencer[1]) wesentlich auf die Beseitigung des Sauerstoffes berechnet. Bei einem Gehalte an 0,1 Proc. Aluminium wird das Eisen bereits spröder. Die wirklichen Mitisgüsse nach Nordenfeldt's Verfahren enthalten kein Aluminium, wie H. M. Howe[2]) angibt, dasselbe hat also nur durch seine Verbrennung genützt. Einer allgemeineren Anwendung des Aluminiums steht bis jetzt sein hoher Preis entgegen. —

Um bei Magnesiumlampen ein gleichmässigeres Brennen zu erzielen, will das Eisenwerk Gaggenau (D. R. P. Nr. 44505) Magnesiumbänder verwenden, aus denen parallele längliche Schlitze ausgestanzt sind.

P. Dronier (D. R. P. Nr. 43814) empfiehlt bei Magnesiumlampen, um zu verhindern, dass der Magnesiafaden vermöge seines eigenen Gewichtes herabfalle und dadurch das Licht erlösche, einen unterhalb der Flamme angebrachten Topf, welcher entweder eine Flüssigkeit, in welcher der Magnesiafaden schwimmt (Wasser oder dergl.), oder eine solche enthält, welche den Magnesiafaden sofort auflöst (Salzsäure, Königswasser o. dergl.).

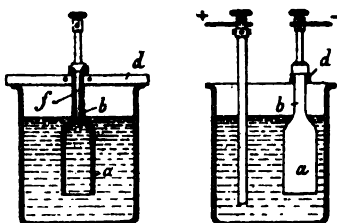
Kalium und Natrium.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen will L. Grabau (D. R. P. Nr. 41494) entluftete glockenförmige Zellen (Fig. 90) verwenden, welche unten offen, oben geschlossen sind und an deren höchster Stelle der inneren Oberfläche der negative Pol mündet, derart, dass eine Abscheidung des Metalls nur in der Glocke, und zwar am höchsten

1) Iron Age Dec. 1887.
2) Engineering Mining Journ. 44 S. 314.

Punkt derselben stattfindet, die Glocke sich also nach und nach mit Metall füllt, dessen untere, mit dem Elektrolyt in Berührung befindliche Fläche sich mehr und mehr je nach der Abscheidung des Metalls senkt, bis die Glocke ganz gefüllt ist, worauf man dieselbe gefüllt aus dem Bade nehmen kann, ohne dass der Process unterbrochen zu werden braucht. Die Zelle selbst ist aus siliciumfreiem, feuerfestem, die Elektricität nichtleitendem Material angefertigt [1]). (Vgl. auch J. 1882. 120; 1884. 159 u. 1318.)

Fig. 90.



Castner's Verfahren zur Herstellung von Natrium und Aluminium wird auf der Castner'schen Fabrik in Oldbury in folgender Weise ausgeführt [2]). Da die Reduction des Natriums schon bei 800° stattfindet, während das alte Deville'sche Verfahren 1500° erfordert, so ist die Verwendung verhältnissmässig grosser Stahlgefässe möglich geworden, welche gegen die früher nothwendigen kleinen gusseisernen Retorten weniger Kosten, Abnutzung und mehr Ausbeute liefern. (J. 1887. 459.) Das Eisencarbid wird als koksartige Masse aus einem Gemisch von schmelzendem Pech und Eisenspänen erhalten und nach dem Pulvern mit Natriumhydrat $1^1/_2$ Stunden lang auf 800° erhitzt. Zur Reduction dienen 20 Tiegel (Fig. 91 S. 314), welche durch eine Wilson'sche Generatorgasfeuerung erhitzt werden. — Zum Füllen und Entleeren werden die Tiegel gesenkt, wie die Figur andeutet. Das Natrium sammelt sich in mit den Deckeln verbundenen eisernen Vorlagen. 6 Th. Natriumhydrat geben 1 Th. Natrium und 5 Th. Carbonat. Der Schmelzrückstand, welcher aus 80 Proc. Soda und 20 Proc. Eisen besteht, wird ausgelaugt und die Lauge in die benachbarte Sodafabrik von A. Chance & Co. übergepumpt, welche auch das Natriumhydrat liefert. Die Reduction soll folgender Gleichung entsprechen:



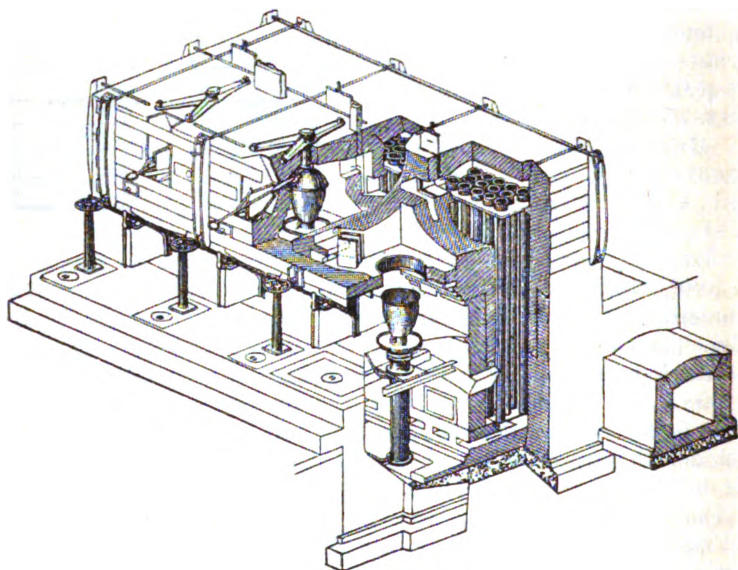
$$6NaOH + FeC_2 = Na_2 + 2Na_2CO_3 + 3H_2 + Fe.$$

Zur Herstellung des Aluminiumnatriumchlorids dienen 12 mit Regenerativfeuerungen versehene, 6,5 Meter hohe, 10 Meter lange und 5 Meter breite Oefen. Jeder Ofen enthält 5 Retorten; die 60 Retorten liefern täglich 2700 Kilogrm. Doppelchlorid. Die Retorten werden mit Thonerde und Kohle beschickt und bis zu der passenden Temperatur erhitzt, dann wird 2 Tage lang Chlor eingeleitet. Das Doppelchlorid destillirt in dieser Zeit vollständig über und wird aus den Vorlagen als krystallinische Masse in luftdicht schliessenden Behältern von je 2 Tonnen Fassungsraum aufbewahrt. — Der Herd der Oefen, welche zur Reduction des Doppelchlorids durch Natrium dienen, hat eine längliche, einer Bade-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *20.
2) Engineering Mining Journ. 46 S. 129.

wanne ähnliche Form. Man erhitzt mit Gas auf 1000° und führt durch einen Trichter 12,5 Kilogrm. Natrium, 40 Kilogrm. Doppelchlorid und 15 Kilogrm. Kryolith als Flussmittel ein. Die Schlacke wird in Zwischenräumen von 1¼ Stunden abgezogen und die gebildeten 4 Kilogrm.

Fig. 91.



Aluminium durch eine Oeffnung im Boden entfernt. Das Aluminium kommt als 0,5 Kilogrm. schwere Barren in den Handel. — Die Herstellungskosten von 1 Kilogrm. Aluminium sollen nur 25 bis 30 Mark betragen. Verkauft wird das Kilogrm. Aluminium thatsächlich zu 44 Mark.

Zur Herstellung von Natrium mischt man nach J. B. Thomson und W. White (D. R. P. Nr. 43 235) 4 Th. trocknes kohlensaures Natrium und 3 Theile Theer, erhitzt langsam auf dunkle Rothglut und lässt erkalten. Die zerkleinerte Schmelze füllt man in einen bis 10 Centim. tiefen und mit einer Schnauze versehenen Eisenblechkasten *b* (Fig. 92 bis 94) und schiebt ihn in eine auf helle Rothglut gebrachte irdene gebrannte Gasretorte derart ein, dass seine Schnauze sich zunächst der alsdann luftdicht aufzusetzenden Retortenthür *c* befindet. Hinter dem Deckel steht die Retorte durch die Oeffnung *e* in freier Verbindung mit einer unterhalb gelegenen und mittels Thür *f* luftdicht zu verschliessenden Kammer *g*, in welcher unterhalb der Schnauze des Kastens *b* ein Auffangegefäss g^1 eingestellt ist. Zweckmässig enthält letzteres behufs Erzeugung einer nichtoxydirenden Atmosphäre etwas Paraffinöl. Aus der Kammer *g* führt ein Rohr *h* nach aussen, durch welches das infolge der Reduction

sich bildende Kohlenoxyd frei entweicht. Das Erlöschen der Kohlenoxydflamme zeigt die Beendigung der Reaction an. Das Metall tropft nach dem Auffangegefäss ab. Man nimmt dasselbe heraus, sobald die Kohlenoxydflamme erloschen ist und setzt ein leeres Gefäss ein, worauf

Fig. 92.

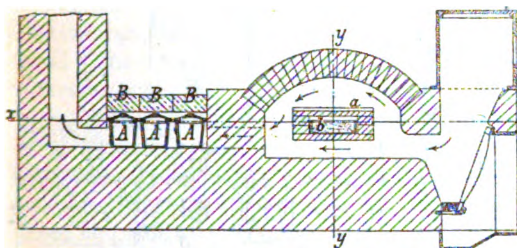


Fig. 93.

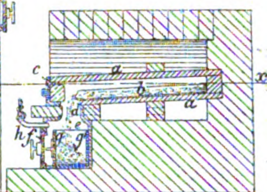
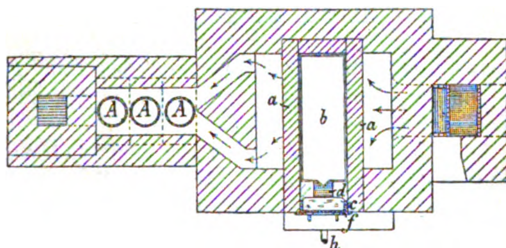


Fig. 94.



man sodann den Kasten *b* herauszieht und einen frisch beschickten Kasten einschiebt. — Während man die Reduction in der beschriebenen Weise vornimmt, bereitet man die Schmelze für weitere Operationen, indem man das Gemisch von Carbonat bez. Hydrat und Theer, in eiserne Töpfe *A* gefüllt, durch die mit feuerfesten Platten bedeckten Oeffnungen *B* in den zu diesem Zweck vergrösserten Abzugskanal für die Feuergase einsetzt und so deren Hitze für die Herstellung der Schmelze ausnutzt. — In derselben Weise soll Kalium hergestellt werden.

Darstellung von Natrium und Kalium. Nach O. M. Thowless (D. R. P. Nr. 45 378) ist in den Ofen *A* (Fig. 95 u. 96 S. 316) oberhalb der Feuerung eine Retorte *B* eingesetzt, welche durch den Trichter oder Einwurf *B'* mit dem kohlenstoffhaltigen Reductionsmittel beschickt wird. Das Aetznatron oder eine andere zu reducirende Natriumverbindung wird durch die mittels Deckels C^2 zu verschliessende Oeffnung *C'* in den Raum *C* eingefüllt, in welchem sie mittels des unterhalb und theilweise um *C* herumgeführten Zuges *A'* erhitzt wird. Zur Regelung des Uebertrittes des Natrons aus *C* nach *B* ist ein Schieber *D* vorgesehen. Vom oberen Theil der Retorte *B* führt ein mit Absperrventil *F'* und, wenn für erforderlich erachtet, mit Windventilen versehenes Rohr *F* in den Verdichter *E*. Die Rückstände werden aus Retorte *B* durch eine Thür B^2 ausgezogen. Zweckmässig wird die Retorte innen mit Graphit, Retortenkohle oder anderen passenden feuerbeständigen Stoffen ausge-

füttert. — Ist das Natron bez. Natriumcarbonat in *C* genügend vorgewärmt, so tritt es allmählich in die Retorte *B* über. Im Augenblick der Berührung mit dem Reductionsmittel tritt Zersetzung ein. Die sich ent-

Fig. 95.

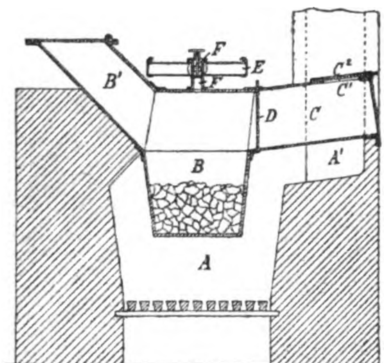
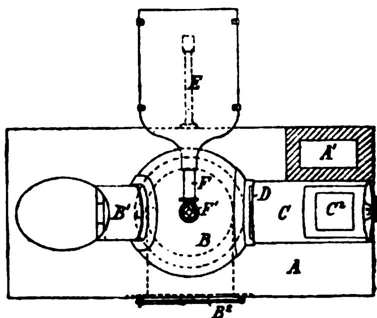
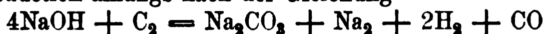


Fig. 96.



wickelnden Dämpfe ziehen durch das Rohr *F* nach dem Kühler *E* ab. — In derselben Weise soll K a l i u m hergestellt werden (Engl. P. 1887 Nr. 12486).

D a r s t e l l u n g v o n A l k a l i m e t a l l e n aus Aetzalkalien im ununterbrochenen Betriebe. Nach C. N e t t o (D. R. P. Nr. 45105) geht die Reduction von Aetznatron mit Kohle anfangs schon bei Rothglut vor sich, dann muss aber die Hitze zur hellen Weissglut gesteigert werden, weil die Reduction anfangs nach der Gleichung

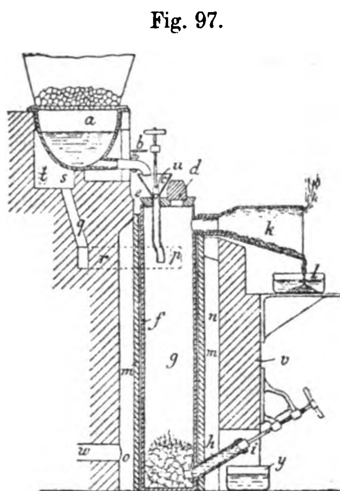


$$4NaOH + C_2 = Na_2CO_3 + Na_2 + 2H_2 + CO$$

vor sich geht, Natriumcarbonat aber erst bei Weissglut reducirt wird. Um diese hohen Temperaturen zu vermeiden, ist das gebildete kohlensaure Natrium abzuführen, während ununterbrochen Aetznatron einfliesst, ohne dass atmosphärische Luft eintreten kann. — Das in dem Behälter *a* (Fig. 97) geschmolzene Natron fliesst durch das mit Hahn *b* versehene Rohr in den Trichter *c*, welcher durch den, mit einer für die Einfüllung der Kohle bestimmten Oeffnung *d* versehenen Deckel *e* in die eiserne Retorte *f* führt, in welcher mittels der Kohlenfüllung *g* die Reduction vorgenommen werden soll. Die in der Nähe des Retortenbodens angebrachte Abflussvorrichtung *h* für das entstandene Natriumcarbonat muss das Eintreten der Luft verhindern. Die Abflussvorrichtung kann die Form eines aufwärts gerichteten Stutzens, oder nach Fig. 98 bis 100 die eines U-förmig gebogenen Rohres, oder eines in ein mit Ablaufrohr versehenes Gefäss eintauchenden Rohres besitzen. An eine am oberen Theile der Retorte angebrachte Oeffnung schliesst sich eine geeignete Vorlage *k* für die Verflüssigung des Natriums an, unter dessen Auslauf ein Oelbehälter *l* steht. Die Retorte *f* ist mit einem Schutzmantel *m* aus Thon umgeben. Die zur Heizung bestimmten Gase werden durch Kanal *w* und Oeffnung *o* in den

Kanal *n* geleitet, wo sie die Retorte umspülen; die Heizgase gehen dann durch Oeffnung *p*, Kanäle *r* und *q* in den Heizraum *s*, wo sie den Kessel *a* wärmen, und können dann durch Oeffnung *t* nach dem Schornstein abgeführt werden. Der Trichter *c* kann mit einem Kegelverschluss *u* ausgestattet sein. Unterhalb der Abflussvorrichtung *h* steht ein Auffangegefäss *y* für die bei der Reduction gebildete, zum grossen Theil aus Natriumcarbonat bestehende Schlacke. — Die Retorte wird zur Hellrothglut erhitzt, darauf durch Oeffnung *d* so viel Kohlen (am besten Holzkohlen) eingetragen, bis die Retorte zu ungefähr $^1/_3$ damit angefüllt ist. Nachdem die Kohlen zum Glühen gebracht sind, wird das geschmolzene Aetznatron aus dem Kessel *a* durch Trichter *c* auf die glühenden Kohlen fliessen gelassen, welcher Zufluss vermittels des Hahnes *b* geregelt werden kann; sofort zeigt sich bei *k* die Natronflamme, und nach ganz kurzer Zeit wird das Natrium aus *k* in den Oelbehälter *l* fliessen. — Anfänglich ist es nöthig, behufs Fernhaltens der Aussenluft das Kegelventil *i* zu schliessen. Nach kurzer Zeit hat sich am Boden der Retorte so viel grösstentheils aus Natriumcarbonat bestehende Schmelze angesammelt, dass dadurch ein hydraulischer Verschluss bei *h* entsteht und der Kegelverschluss *i* gelöst werden kann, worauf ein Ueberschuss an Schmelze ungehindert aus der Abflussvorrichtung *h* abfliessen wird. Wenn vielleicht nach einigen Stunden der Vorrath an Kohlen in der Retorte nahezu erschöpft ist, so untersucht man den Zufluss des Aetznatrons durch Schliessen des Hahnes *b*, wartet noch einige Minuten bis zum fast völligen Verschwinden der Natriumflamme bei *k* und trägt frische Kohlen durch *d* ein, worauf die Zersetzung nach Verschluss der Oeffnung *d*, z. B. durch einfaches Aufsetzen eines eisernen cylinderförmigen Verschlussstückes, von neuem beginnt. — Die abgelaufene Schmelze kann durch Auslaugen von den eingeschlossenen Kohlentheilchen getrennt und dann die Lauge auf Soda oder Aetznatron verarbeitet werden. Da das Natrium sich in hohen Temperaturen durch noch so enge Fugen einen Weg hindurchfrisst, sind Niete und Verschraubungen zu vermeiden. Deshalb ist eine einfache Vorrichtung nothwendig, welche aus einem Guss mit der Retorte hergestellt wird und so einen sicheren Betrieb gestattet (vgl. S. 307).

Fig. 97.



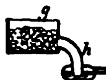


Fig. 98.

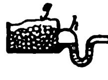


Fig. 99.



Fig. 100.

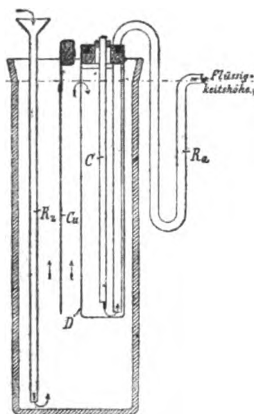
Kupfer.

Die Kupferbergwerke der Etrusker bespricht Th. Haupt[1]).

Die Verarbeitung kupferhaltiger Schwefelkiese in Riotinto findet nach Deumie[2]) theilweise nach dem sogen. Dötsch-Verfahren statt, wie es bereits (J. 1883. 166) beschrieben wurde.

Bei der elektrolytischen Fällung von Kupfer verwenden Siemens u. Halske (D. R. P. Nr. 42 243) als Depolarisationsmittel eine Flüssigkeit in Verbindung mit unlöslichen Anoden und trennen das an der Kathode zu zersetzende Kupfersalz von der an der Anode zu oxydirenden Flüssigkeit durch eine nicht metallische Scheidewand. Die der Elektrolyse unterworfene Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol unter Zufügung von etwas freier Schwefelsäure zur Verbesserung ihrer Leitungsfähigkeit. Diese Flüssigkeit wird bei Anwendung einzelner Zersetzungszellen am besten ununterbrochen nahe dem Boden der die Kathodenplatten umgebenden Flüssigkeit eingeführt (Fig. 101), steigt an diesen in die Höhe, wobei sich ein Theil des Kupfers durch den elektrischen Strom metallisch an den Kathoden *Cu* absetzt, und fliesst über den oberen Rand der Membran *C* in die Anodenräume, welche sie durchströmt, um am Boden derselben durch *Ra* wieder abgezogen zu werden. — Während dieses Niederganges wird nun das schwefelsaure Eisenoxydul zunächst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, sodann durch Aufnahme von aus der Zersetzung des Kupfervitriols herstammender freier Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt, wobei letzteres seines grösseren Eigengewichts wegen an den Kohlenstäben oder Platten zum Boden niedersinkt. Die abfliessende Flüssigkeit ist also kupferärmer geworden und besteht zum Theil aus einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Diese Lösung hat nun die Eigenschaft, Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer, sowie auch Kupferoxyd in Kupfervitriol überzuführen. Es wird dabei bei der ersten der Auflösung der beiden Kupferverbindungen das schwefelsaure Eisenoxyd in schwefelsaures Eisenoxydul zurückgebildet, während der freiwerdende Sauerstoff das Schwefelkupfer oxydirt. Durch die vorhergegangene Röstung des Kupferkieses bei gelinder Temperatur hat man nun ein Produkt erhalten, in welchem das Kupfer im wesentlichen als Halbschwefelkupfer, das Eisen aber als Oxyd enthalten ist,

Fig. 101.



1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 61.
2) Bull. soc. l'ind. min. 1887 S. 827.

also letzteres in einer Form, welche durch schwefelsaures Eisenoxyd gar nicht, durch Schwefelsäure nur sehr unwesentlich angegriffen wird, während das Halbschwefelkupfer durch Eisenoxydlösung kräftig aufgelöst wird. — Der Kupfergewinnungsprocess besteht demnach darin, dass man den pulverförmigen Kupferkies bei gelinder Temperatur, am besten in Gerstenhöfer'schen Oefen, so weit abröstet, dass das Eisen fast vollständig oxydirt wird, während das Kupfer zum Theil als schwefelsaures Kupfer, zum anderen Theil als Kupferoxyd, zum grössten Theile aber als Halbschwefelkupfer im Röstgut enthalten ist. Das pulverförmige Röstgut wird nun mit der aus den galvanischen Zersetzungszellen ausfliessenden Flüssigkeit ausgelaugt. Diese Auslaugung geschieht am besten in einer Reihe nach einander durchströmter Auslaugegefässe in der Weise, dass die Flüssigkeit zuletzt das zuletzt mit Röstgut beschickte Gefäss durchströmt. Die hierdurch mit Kupfervitriol neu angereicherte Lösung, in der sich kein Eisenoxydsalz mehr befindet, wird nun den galvanischen Zersetzungszellen wieder zugeführt, wird also von neuem zunächst entkupfert, darauf oxydirt, um dann von neuem durch das Röstgut zur Aufnahme neuen Kupfers geleitet zu werden. Es ist also ein ununterbrochener Process, bei dem dieselbe Flüssigkeit so lange dienen kann, bis sie durch Aufnahme fremder, im Erz vorhandener Metalle zu unrein für den galvanischen Niederschlagsprocess geworden ist. — Die bei der Elektrolyse und dem Auslaugungsverfahren sich abspielenden chemischen Processe erhellen aus folgenden Gleichungen:

1. $xH_2SO_4 + 2CuSO_4 + 4FeSO_4 = 2Cu + 2Fe(SO_4)_3 + xH_2SO_4$.

2. a) $xH_2SO_4 + Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S + xH_2SO_4$;

b) $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$;

c) $3Cu + Fe_2(SO_4)_3 = 3CuSO_4 + Fe_2O_3$;

d) $CuO + 2FeSO_4 + H_2O = CuSO_4 + (Fe_2O_3 + SO_3) + H_2$.

Vergleicht man die Formeln 1. und 2. a), so erkennt man, dass, wenn das Erz sämmtliches Kupfer in Form von Halbschwefelkupfer enthält, die elektrolytische Flüssigkeit nach dem Durchfliessen des Auslaugebehälters genau die gleiche Menge Kupfervitriol, Eisenvitriol und freie Schwefelsäure enthält, wie vor der Elektrolyse, dass sie also vollständig regenerirt ist und von neuem zur Elektrolyse verwendet werden kann. Ist dagegen das Kupfer zum Theil auch als Kupferoxyd im Erz vorhanden, so erkennt man aus den Gleichungen 2. b), c), d), dass in diesem Falle nach der Auslaugung die elektrolytische Flüssigkeit kupferreicher, aber ärmer an Eisengehalt und freier Schwefelsäure geworden ist, als sie vor der Elektrolyse gewesen ist. — Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass man anstatt des gerösteten Kupfererzes auch ungerösteten Stein zur Auslaugung verwenden kann, in dem das Kupfer fast ausschliesslich als Halbschwefelkupfer vorhanden ist. Hierbei wird aber nicht nur Kupfer, sondern auch Eisen gelöst, so dass eine vollständige Gleichmässigkeit der Lösung an Kupfer und Eisen nicht erreicht wird. — Es ist hierbei zu bemerken, dass bei dem beschriebenen galvanischen Process keine Polarisation stattfindet, und dass auch die verschiedene

Stellung der Anode und Kathode in der Spannungsreihe keine elektrische Gegenkraft bewirkt. Während bei Anwendung von Kupfersteinanoden eine Potentialdifferenz von etwa 1,5 Volt verbraucht wird, ist bei den beschriebenen Processen nur eine Spannung von etwa 0,7 Volt bei derselben Stromdichte erforderlich. Während ferner bei Anwendung von Kupfersteinanoden etwa $^1/_3$ der Strommengen zur Leistung anderer Reductionsarbeiten verwendet wird und demnach verloren geht, findet bei dem beschriebenen Process kein Stromverlust statt.

Als Verbesserung an Apparaten zur elektrolytischen Metallgewinnung schlägt W. Terril (Engl. P. 1887 Nr. 14954) vor, je zwei Bäder durch möglichst enge und lange Heberrohre mit einander zu verbinden, um den Widerstand in der von Bad zu Bad überfliessenden Flüssigkeit möglichst zu vergrössern.

Das Zerfallen der Anode bei der elektrolytischen Kupferfällung beobachtete E. Wohlwill[1]). Wird bei der Zersetzung von verdünnter Schwefelsäure oder einer Lösung von Kupfervitriol durch den elektrischen Strom die Anode aus reinem Kupfer genommen, so bedeckt sich dieselbe, so lange die elektrochemische Auflösung dauert, mit einem aus fein vertheiltem metallischen Kupfer bestehenden rothen Staub, der allmählich abfällt. Da gleichzeitig die Anode, je länger die Arbeit dauert, um so mehr gefurcht und zerfressen wird, so scheint der Vorgang, der in ähnlicher Weise bei anderen reinen Metallen beobachtet wird, sich den zuerst von Delarive (1837) beschriebenen, aber bisher nicht genügend erklärten Erscheinungen der Desaggregation der Elektroden anzuschliessen. Als nothwendige Folge des besprochenen Verhaltens ist anzusehen, dass im scheinbaren Widerspruch mit dem Faraday'schen Gesetz insbesondere bei der Elektrolyse von Kupferlösungen die Gewichtsabnahme der Anode grösser ist als die Zunahme der Kathode. Ein von Edison angegebenes registrirendes Voltameter, dem die Voraussetzung der Gleichheit beider Gewichtsveränderungen zu Grunde liegt, ist um dieses auch sonst noch verbreiteten Irrthums willen für die Elektricitätsmessung nicht zu verwenden. — Da ein regelmässiges Abfallen ungelöster Theile bei der gewöhnlichen chemischen Lösung reiner Metalle nicht stattfindet, ist die Erklärung für das Verhalten der Kupferanode in den Besonderheiten der elektrochemischen Auflösung zu suchen; als solche sind zu betrachten, dass bei der elektrolytischen Auflösung das Lösungsmittel stets im „Entstehungszustande" wirkt, dass es nie im Ueberschusse vorhanden ist und dass es sich für Verschiedenheiten des chemischen und elektrischen Verhaltens der Anodenbestandtheile äusserst empfindlich zeigt. — Wie thatsächlich eine heisse Lösung von Kupfersulfat in Berührung mit metallischem Kupfer Theile desselben aufnimmt, Oxydulsulfat bildet, welches beim Abkühlen wieder in Kupfer und Kupfervitriol zerfällt, so wird auch unter dem Einfluss des Entstehungszustandes an der Anode neben Kupfervitriol

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 257.

die metallreichere Verbindung gebildet, die dann ausserhalb der Entstehungssphäre unter Abscheidung eines fein vertheilten Kupferniederschlages wieder zerfällt. Diese Erscheinung wäre demnach nicht auf Desaggregation der Anode selbst, sondern auf Dissociation der an ihr gebildeten Lösung zurückzuführen. Mit dieser Erklärung sind die quantitativen Verhältnisse des Anodenfalls im Einklang. Die abfallende Menge annähernd durch den Mehrverlust der Anode zu messen, ist um so grösser, je grösser der Säuregehalt der Lösung; das Gleiche gilt für die Wirkung einer heissen Kupfervitriollösung auf metallisches Kupfer. Der Ueberschuss des Anodenverlustes ist ferner um so grösser, je kleiner die Stromdichte. Dies entspricht der Vorstellung, dass, wie in vielen ähnlichen Fällen thatsächlich nachgewiesen wurde, auch hier die Menge der an der Anode entstehenden metallreichen Verbindung neben der metallärmeren bei wachsender Stromdichte sich verringert. Es ist endlich der Mehrverlust und der Abfall der Anode niemals der Zeitdauer der elektrochemischen Wirkung proportional, sondern um so kleiner, je länger die Wirkung auf die unberührte Anode dauert. Dies erklärt sich durch die Voraussetzung, dass eine Erhaltung ungelöster Metalltheile an der Oberfläche der Anode überhaupt nur möglich ist, wenn dieselben gegen das in Lösung übergehende Metall der Anode sich elektronegativ verhalten. Bedeckt sich infolge dessen die Oberfläche der Anode mehr und mehr mit gewissermaassen weniger löslichen Theilen, so wird nach weniger Zeit die freiliegende positivere Oberfläche nicht mehr der Menge des elektrisch abgeschiedenen Lösungsmittels genügen und dann auch der negativere Metallstaub mitgelöst, also die Menge des Anodenabfalls verkleinert werden. Der gegebenen Erklärung gemäss müssten weder ein Zerfallen der Anode, noch Schwankungen des Gewichtsverlustes der bezeichneten Art zu beobachten sein, wenn die an der Anode entstehende metallreichere Verbindung auch ausserhalb ihrer Entstehungssphäre beständig ist. Diesen Erwartungen entspricht das Verhalten einer Kupferanode, wenn an derselben als Zersetzungsprodukt der Salzsäure Chlor abgeschieden und Kupferchlorür gebildet wird.

Zur Verarbeitung der Eisen und Zink haltigen Abfalllauge von der Kupferextraction wird dieselbe nach K. W. Jurisch (D. R. P. Nr. 41 737) in Gefässen mit Rührwerk durch kohlensauren Kalk von dem grössten Theil ihrer freien Säure befreit, dann unter gleichzeitiger Erhitzung mit Wasserdampf durch Blasen mit Luft oxydirt, und in dem Maasse, als die Oxydation unter Abscheidung von basischem Eisenoxydsulfat fortschreitet, Kalkmilch zugegeben, ohne jedoch die Neutralisirung völlig zu erreichen. Nach Beendigung der Eisenfällung lässt man den Schlamm in Absatzgefässe fliessen, zieht die klare Zinklauge ab und schickt den Bodensatz in eine Filterpresse. Der Eisenniederschlag enthält als Verunreinigung eine gewisse Menge eines Zinksalzes, weil sich an der Einlaufstelle der Kalkmilch ein augenblicklicher Ueberschuss derselben nicht vermeiden lässt, ferner Gyps und kohlensauren Kalk; man kann ihn daher zweckmässig an Eisengehalt an-

reichern, indem man ihn zum Abstumpfen der freien Säure der nächsten Beschickung benutzt. Das auf diese Weise gereinigte basische Eisenoxydsulfat ermöglicht die weitere Verarbeitung zu Schwefelsäureanhydrid und Colcothar u. dgl. Die Zinklauge wird in einem Gefäss mit Rührwerk oder Dampfstrahlgebläse heiss mit so viel Kalkmilch versetzt, dass die Mischung eben deutliche Bläuung auf rothem Lackmuspapier hervorruft. Man lässt absetzen und pumpt durch Filterpressen. Der Zinkniederschlag enthält ausser kohlensaurem Zink noch basisches Eisenoxydsulfat, welches der ersten Fällung entgangen ist, Mangan und kohlensauren Kalk und wird nach dem Auswaschen in entsprechender Weise verwerthet.

Nach ferneren Mittheilungen Desselben [1]) erhält man aus 50 Kubikm. solcher Abfallauge mit 40 Grm. Chlorzink im Liter, welche von Pyriten mit 1,5 bis 3 Proc. Zink herstammt, auf diese Weise 806 Kilogrm. Eisenoxyd mit kohlensaurem Kalk gemischt, 3600 Kilogrm. schwefelsaures Ammon mit 24 Proc. Ammoniak, 1444 Kilogrm. Zinkoxyd mit 50 Proc. Zink, 3245 Kilogrm. Kochsalz mit 95 Proc. Chlornatrium und eine gewisse Menge Chlorkalium.

Kupferkiese werden nach J. Perino (D. R. P. Nr. 44 498) mit salpetersauren Eisensalzen behandelt, welche in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit in mässiger Hitze Sauerstoff abgeben unter Bildung von gasförmigen Oxyden des Stickstoffs und eines Restes an Eisenoxyd. Der verfügbare Sauerstoff oxydirt in „statu nascendi“ zunächst das Schwefelkupfer der Kiese unter Bildung von Kupfersulfat, während die stets vorhandenen Schwefelungsstufen des Eisens schwieriger angegriffen werden.

Nach ferneren Mittheilungen Desselben [2]) erfolgt die Umsetzung nach folgender Reactionsgleichung:



$$Fe_2(NO_3)_6 + 2CuS = 2CuSO_4 + Fe_2O_3 + 5NO + NO_2.$$

Hiernach kommen theoretisch auf 1 Aeq. Cu 1 Aeq. Fe und auf 1 Th. Kupfer etwa 4 Th. salpetersaures Eisenoxyd. Die Zersetzung des salpetersauren Eisensalzes erfolgt ohne Beimischung eines oxydablen Körpers erst bei Temperaturen über 100° und dann auch nur theilweise, indem basische Salze sich bilden, welche erst bei beginnender Rothglut weiter zerlegt werden unter Bildung nitroser Dämpfe und eines Rückstandes von Eisenoxyd. Erleichtert wird aber die vollständige Abspaltung des Salpetersäurerestes, wenn oxydable Stoffe zugegen sind, wie im vorliegenden Falle Schwefelmetalle. Die eigenartige und für obigen Zweck vortheilhafte Wirkung des salpetersauren Eisensalzes besteht weiter darin, dass Schwefelkupfer eher und leichter durch ersteres oxydirt wird als Schwefeleisen, Schwefelsilber u. s. w., so dass man bei entsprechender Durchführung des Processes nach dem Auslaugen eine sehr reine Kupferlauge erhält und Eisen, Silber, Blei u. s. w. im Rückstande sich finden.

1) Chem. Industrie 1888 S. 3.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 178.

Die kupferhaltigen Kiese in Tharsis, Spanien, werden nach J. Heard[1]) geröstet, ausgelaugt, das Kupfer wird mit Roheisen gefällt. Um an Fällungseisen zu sparen, ist es vortheilhaft, das Ferrisulfat in der Lösung durch Einleiten von Röstgasen vorher zu Ferrosulfat zu reduciren.

Kupferrohre will W. Elmore[2]) dadurch elektrolytisch herstellen, dass er den als Kathode in eine Kupferlösung eingetauchten Eisenkern in beständiger Drehung erhält und auf der niedergeschlagenen Kupferschicht einen Polirstein schraubenförmig bewegt.

Die Wärmeausnutzung beim Kupferschmelzen in Schachtöfen suchte J. H. L. Vogt[3]) festzustellen, wobei aber die Gasuntersuchung sich nur auf Kohlensäure und Kohlenoxyd beschränkten, Wasserstoff, Brennwerth u. dgl. aber lediglich geschätzt wurden. Er findet, dass die Bildung und Schmelzung der Schlacken weitaus die meiste Wärme erfordern.

Raffiniren und Legiren von Kupfer. F. J. Seymour (Amer. P. 1888 Nr. 382198) will Kupfer raffiniren durch Zusammenschmelzen mit einem Gemisch aus Flussspath und Phosphor, welches dadurch hergestellt wird, dass Phosphor in erweichtem Zustande mit Flussspath gemischt wird. Es kommen auf 30 Th. Flussspath 10 Th. Phosphor und genügt dieses Gemisch für 100 Th. Kupfer. — Um 5proc. Aluminiumbronze herzustellen, soll obiges Flussspath-Phosphor-Gemisch mit 35 Th. der gemischten Oxyde von Aluminium und Zink und 25 Th. Kohle in 90 Th. geschmolzenes Kupfer eingetragen werden. Statt des Zinkoxyd-Thonerde-Gemisches können auch 15 bis 20 Th. Thonerde allein genommen werden.

Den gegenwärtigen Mansfelder Kupferhüttenprocess beschreibt P. Jungfer[4]). Die verarbeiteten Schiefer haben z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
SiO_2	38,62	32,78	33,15	29,22
Al_2O_3 . . .	15,81	11,28	12,90	11,76
CaO	10,71	14,31	14,39	12,66
MgO	4,60	4,53	2,32	2,25
CO_2	7,16	13,51	10,47	9,43
Eisen	1,91	0,85	3,31	2,97
Kupfer . . .	2,09	2,93	2,90	2,88
Silber . . .	0,014	0,010	0,016	0,021
Schwefel . .	3,19	3,96	2,15	4,97
Glühverl. . .	14,73	14,07	9,89	17,21

nebst Spuren Zn, Pb, Mn, Ni, Co, Vd, Mo.

I und II Ottoschächte bei Eisleben. III Ernstschacht bei Helbra. IV Glückhilfsschacht bei Hettstedt.

1) Engineering Mining Journ. 44 S. 111.
2) Electrician 1888 S. 436.
3) Jernkont. Annal. 1887 S. 360.
4) Inauguraldiss. Rostock 1887.

Man überzeugt sich täglich von der Schmelzwürdigkeit der von den verschiedenen Schächten erfolgten Minern durch Untersuchung nach der Heine'schen colorimetrischen Probe, indem man 4 Grm. im Scherben röstet, mit 10 bis 15 Kubikcentim. einer Mischung von 5 Th. stark verdünnter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 36° B. zu einem Brei eindampft, mit kaltem Wasser aufnimmt, Ammoniak im Ueberschuss zusetzt, filtrirt, das Filtrat in Probegläsern bis zur Marke anfüllt und mit Normallösungen vergleicht. Ein Haufwerk gilt als schmelzwürdig, wenn 1 Tonne Schiefer mindestens 13 Kilogrm. = 1,3 Proc. Kupfer enthält; nur die basischen Dachberge verschmilzt man bei noch weniger als 1 Proc. Kupfer. — 1. Die Schiefer werden in Haufen gebrannt, hauptsächlich zur Entfernung des Bitumens, dessen Verbrennung im Schachtofen beim Schieferschmelzen die Temperatur herabziehen würde, indem (angeblich) die Anzahl der für die Verbrennung desselben erforderlichen Wärmeeinheiten grösser ist, als die Anzahl derjenigen, welche durch die Verbrennung des Bitumens erzeugt werden. Die Gewinnung von Theer aus den Schiefern durch Erhitzen in Retorten hat sich als nicht vortheilhaft erwiesen. Schon beim Brennen findet durch Silicatbildung eine Vorbereitung für die Schlackenarbeit statt, namentlich auch der Steinbildung. Ein mehr mechanischer Nutzen besteht in dem Zusammensintern der Kläre beim Brennen. Steigt jedoch die Temperatur zu hoch, so kann entstehender Kupferstein schmelzen, wo sich dann schwer zu zerschlagende Klötze bilden und leicht eine Kupferverschlackung eintritt. Der Gewichtsverlust beträgt beim Brennen 8 bis 20 Proc. und die gebrannten Schiefer sind hellgrau, porös und klingend. — Nach Grunow enthalten gebrannte Schiefer:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO
von den unteren Revieren . . .	49,0	15,31	18,10
„ „ mittleren „ . . .	49,2	16,00	15,60
„ „ oberen „ . . .	50,6	18,00	13,20

Man röstet in 50 bis 60 Meter langen Haufen von 1,26 bis 1,88 Meter Höhe während 4 bis 5 Wochen. Die Schiefer der unteren Reviere (Hettstedt, Leimbach) zeigen wegen höheren Bitumen- und reichlicheren Kläregehalts die meiste Klotzbildung. Da durch das Klein die Hitze im Innern des Haufens mehr zusammengehalten wird, so presst man neuerdings die Kläre mittels Excenterpressen. — 2. Das Rohschmelzen der Schiefer in Schachtöfen auf Kupferstein bezweckt die erdigen Bestandtheile nebst einem Theil nicht nutzbarer schwerer Oxyde zu einer Schlacke zu vereinigen und diese von den niederschmelzenden Schwefelmetallen zu trennen. Zur Verhütung von Kupferverlusten durch Verschlackung schlägt man rohe Schiefer zu, namentlich bei starker Klotzbildung. — Die Schiefer der oberen Reviere (Eisleben) haben im Gegensatz zu denen der unteren Reviere (Hettstedt) einen grösseren Gehalt an Kieselsäure und einen geringeren an Eisen,

weshalb man in Eisleben in hohen Oefen bei heissem Winde schmilzt, ohne wesentliche Eisensauenbildung fürchten zu müssen, während man im Hettstedter Reviere niedrigere Oefen und kalten Wind anwendet. Da mit der Abnahme des Eisengehaltes der Schiefer eine Zunahme des Zinkgehalts verbunden ist, so bedingt dieses auch eine geringere Ofenhöhe. Während man früher beim Schmelzen Flussspath zuschlug, welcher eine spröde, bläuliche, schnell erstarrende Schlacke erzeugte, so wird ein solcher Zuschlag jetzt nur im äussersten Nothfalle gegeben, z. B. wenn durch irgend welche Ursache die Schlacke sehr zähe fliesst und die Formen dunkel werden. — Als Produkte vom Schmelzen erfolgen: a) 30 bis 45 Proc. Rohstein, eisengrau bis bläulichweiss (Blaustein der Engländer), je nach dem Kupfergehalt; bei einem grösseren Zinkgehalt (Kupferkammerhütte) mit hellen blanken Bahnen ähnlich wie bei Spiegeleisen. Nach Scheerer ist neben Cu_2S auch Fe_2S im Stein vorhanden, welches schneller erstarrt und dem Cu_2S Schwefel entzieht ($Fe_2S + Cu_2S = 2FeS + Cu_2$); nach Grützner findet folgende Zersetzung statt: $2Cu_2O + 2FeS = Fe_2S + SO_2 + 2Cu_2$. Der Stein kommt selten krystallisirt und dann in Combinationen von Octaëder und Hexaëder vor, nach Rammelsberg fast genau entsprechend 1 Mol. Cu_2S auf 1 Mol. FeS. Während man sonst beim Kupfererzschmelzen die Beschickung so einrichtet, dass der Stein nicht über 35 Proc. Kupfer enthält, so hat der Mansfelder 40 bis 45 Proc. und ist dann $Cu_2S + FeS$, bei geringerem Kupfergehalt $(Cu_2S + FeS) + (Fe_2S + FeS)$. Die Zusammensetzung gegenwärtig fallender Steine ist folgende:

	I	II	III	IV
S	27,50	25,5	26,00	26,70
Cu	31,64	43,80	37,36	43,83
Ag	0,156	0,21	0,17	0,26
Pb	1,06	0,75	1,13	0,75
Fe	27,54	20,53	26,24	21,48
Ni	0,49	0,36	0,47	0,49
Co	0,12	0,03	0,04	0,13
Zn	8,73	4,48	5,87	3,01
Si	1,56	1,78	1,16	1,62

I Kupferkammerhütte. II Krughütte. III Eckardthütte. IV Kochhütte.

b) Rohschlacken, schwarz, von glasigem obsidianähnlichem Ansehen, streng fliessend, bei sehr langsamem Abkühlen steinig und sehr fest, deshalb sehr geeignet zur Temperschlackenfabrikation, besonders bei kieselsäurereichen Rohstoffen. Bei übersetztem Ofengange und beim Verschmelzen geflossener Schiefer (Klötze) zeigt die Schlacke rothgefärbte Partien von verschlacktem Kupfer. Die Zusammensetzung der Schlacken ergibt sich aus nachstehenden Analysen:

	I	II	III	IV
SiO_2	48,8	57,4	48,22	48,37
Al_2O_3	12,6	7,8	16,35	18,17
CaO	19,4	23,4	19.29	19,50
MgO	3,0	0,8	3,23	3,02
FeO	12,8	7,5	10,75	5,89
CuO	—	0,3	0,75	0,23
Zink	1,4	2,0	1,26	3,57
Schwefel . . .		nicht bestimmt		
Fluor		„	„	0,99

I Kupferkammerhütte. II Krughütte. III Aeltere Schl. von Kupferkammerhütte nach Hoffmann. IV Desgl. bei Flussspathzuschlag nach Dürre. Der Silicirungsgrad schwankt zwischen Bi- und Trisilicat, steht aber letzterem am nächsten.

c) Eisensauen, d) Ofenbrüche, hauptsächlich aus geschwefeltem und oxydirtem Zink bestehend, Schiefertheile und feine Kokskläre einschliessend. e) Gichtgase, welche theils lothrecht, theils wagrecht abgeführt und, von Flugstaub gereinigt, unter Dampfkessel bei Luftzutritt geleitet werden. Dieselben enthalten dem Volumen nach von Krughütte (I) und Kupferkammerhütte (II):

	I	II
Kohlensäure . . .	10,8	15,0
Sauerstoff	0,4	0,1
Kohlenoxyd . . .	16,8	14,0
Stickstoff	72,0	70,9

3) Das Rösten des Rohsteines geschieht in 3,2 Meter hohen Schachtöfen (Kilns), unten 1,35 × 1,56 = 1,95 Quadratm., oben 1,50 × 1,56 = 2,34 Quadratm. weit mit drei übereinander liegenden Arbeitsthüren. Anfangs wird der in Stücke von 30 bis 40 Kubikcentim. zerschlagene Stein mit etwas Aschenkoks erhitzt, später durch den verbrennenden Schwefel; bei zu starker Hitze setzt man auf 100 Rohstein 85 halbgerösteten Rohstein zu, weil sonst Klotzbildung und unvollständige Röstung eintritt. Spurreifer Rost ist dunkel, etwas zusammengesintert, und enthält etwa noch 10 Proc. Schwefel; unvollkommen gerösteter wird nochmals geröstet. — 4. Die Concentration des gerösteten Rohsteines auf Spurstein bezweckt die Concentration des Kupfer- und Silbergehaltes und die Entfernung der für die Entsilberung schädlichen Beimengungen von Blei, Zink und Arsen durch Zusammenschmelzen mit Kieselsäure im Flammofen. Ein unangenehmer Gast bei der Spurarbeit ist das Zink, welches nur in geringer Menge in den Stein geht, hauptsächlich aber als Schwefelzink in die Schlacke, dieselbe mussig macht, Skumnas bildet, welche die Oxydation sehr verlangsamen und sich schwer von dem Spurstein trennen. Während der geringe Zinkgehalt der Rohsteine von Eckardthütte den Process nicht erschwert und den Abstich schlackenfreien Steines zulässt, trennen sich bei dem zinkreichen Stein der Kupferhammerhütte Stein und schaumige Schlacken im Ofen nur unvollständig, so dass meist schlackenhaltiger Stein abfliesst, dagegen wenig schlackenfreier, in welch letzterem Falle man denselben in flache eiserne Betten absticht,

wo er schnell zu dünnen Scheiben erstarrt (Plattenstein). Im ersteren Falle muss man den Stein zur Abscheidung der Schlacke in etwa 80 Centim. hohe Schlackentöpfe abstechen und allmählich abkühlen lassen, was aber den Nachtheil hat, dass sich feine Kryställchen von metallischem Silber abscheiden, ähnlich wie ausblühendes Kupfer, welche sich bei dem Entsilberungsprocess nach Ziervogel der Entsilberung entziehen. Im Plattenstein findet eine solche Ausscheidung nicht statt. — 5. Verschmelzen der entsilberten Spursteinmehle auf metallisches Kupfer (Raffinirprocess). Der aus der Ziervogel'schen Entsilberung kommende Stein, welcher grösstentheils Kupferoxyd mit wenigen Procenten Eisen- und Zinkoxyd enthält, wurde vor dem Jahre 1880 auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses entweder im kleinen Herde gar gemacht oder im alten Flammofen raffinirt. Jetzt wendet man nur den Spuröfen ähnliche Flammöfen bei folgenden Operationen an: a) Einsetzen der Rückstände. Man breitet 10 Tonnen Rückstände über die einzelnen heissen Flugstaubkammern der 4 oder 5 ununterbrochen im Betriebe befindlichen Raffiniröfen aus, gattirt dieselben mit 10 Proc. abgerädelter Steinkohlenkläre, lässt sie etwa 20 Stunden von der noch eingeschlossenen Extractionslauge trocknen, bringt zunächst 8 Tonnen davon in den dunkelroth glühenden Ofen, nachdem die vorige Ladung 1 Stunde vorher vollendet, breitet sie aus und setzt die beiden letzten Tonnen nach etwa 5 Stunden nach. b) Das Einschmelzen geschieht bei mit Lehm verschmierten Arbeitsthüren und Luftkanälen in möglichst hoher Temperatur während 9 bis $9^1/_2$ Stunden, wobei sich das Kupferoxyd reducirt und die anderen Metalloxyde theils durch den Thongehalt der Kläre, theils durch die Kieselsäure des Herdes sich verschlacken, während auch ein Theil des oxydirten Kupfers in die Schlacke geht. Ist nach dem Umrühren Alles eingeschmolzen, so entfernt man die Schlacke von bröckeliger Beschaffenheit, welche sich gut abziehen lässt und nicht am Gezähe haftet (Krätze Nr. 1). Bei Entnahme einer Löffelprobe zeigt sich das Kupfer auf der unteren Hälfte im Bruche ziemlich dicht bei kupferrother Farbe, während die obere Hälfte zerrissen und schmutzig roth ist. Nach Entfernung der Schlacke raucht das Metall stark infolge Zinkverflüchtigung, worauf man die Luftkanäle öffnet und die Arbeitsthür offen lässt, wenn die Temperatur des Bades es erlaubt. — c) Verblasen. Bei dem Luftzutritte durch die geöffneten Luftzüge geräth das Metall von denselben aus in treibende Bewegung und schlackt dann unter Entweichen von Schwefligsäure und Dämpfen von Zink und Blei rasch wieder zu, indem sich der Reihe nach Eisen, Zink, Blei, Nickel u. s. w. oxydiren. Zur Beförderung der Schlackenbildung treibt man die Schlacke zuweilen mit Holzstangen zusammen, wirft auch wohl einige Stangen in den Ofen, die bei ihrer Verkohlung das Metall von Schlacken bloslegen, welche eine zähe Beschaffenheit erhalten. Nehmen nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden Dämpfe und Krätze ab, so zeigt das Metallbad eine wallende Bewegung unter Entlassung von Gasblasen von Schwefligsäure

und steigt in die Höhe. — d) Braten. Eine über dem meergrünen Kupfer gebildete dünne Schicht von Kupferoxydul gibt Sauerstoff an die beigemengten Schwefelmetalle ab und unter Zischen werden von der entwickelten Schwefligsäure Tausende kleiner glänzender Kügelchen gegen das Ofengewölbe gespritzt (Sprühen). Die Erscheinung verbreitet sich von den Luftkanälen aus weiter in den Ofen hinein, die Krätzen werden immer dünnflüssiger unter Annahme einer rothen Farbe auf dem dichten glänzenden Bruche und man zieht sie, nachdem sie mit einer Birkenstange zur Seite geschoben sind, ab. Das mit wechselnder Heftigkeit auftretende Sprühen und Braten nimmt allmählich ab und nach 2 bis $2^1/_2$ Stunden zeigen sich nur noch wenige Bläschen, worauf man nach einer genommenen Löffelprobe das Ende des Processes ersieht. Proben vom Anfange des Bratens steigen in der Mitte schaumartig in die Höhe und fallen gleich wieder zu einer blasigen schaumigen Masse zusammen; bei gegen das Ende genommenen Proben treten diese Erscheinungen immer mehr zurück bei kleiner werdenden Blasenräumen und sich convex gestaltender Oberfläche. — e) Oxydiren. Um das immer noch rückständige Halbschwefelkupfer zu zerlegen, setzt man, nachdem nöthigenfalls das erkaltete Bad wieder aufgefeuert ist, die Oxydation noch an 2 Stunden fort und nimmt fortgesetzt Löffelproben. Anfangs beim Erkalten sprühen dieselben und steigen sodann; unter Geruch nach Schwefligsäure werden zuerst Kügelchen in die Höhe geworfen, indem das Kupfer die erstarrte Oberfläche unter Bildung kraterartiger Erhebungen durchbricht. Aus diesen anfangs isolirt stehen bleibenden Erhöhungen fliesst bei den Proben ein an dem Löffel herumlaufender Kupferstrom aus und auf der von Kupferoxydul tief rothgefärbten glänzenden Oberfläche der Probe bilden sich wurmartige Concretionen, unten drahtförmige Ansätze. Charakteristisch ist noch, dass die sich unterhalb der Probe ansetzende Schale nach Beendigung des Oxydirens glatt und dicht und völlig frei von Poren sein muss, während dieselbe in der Brat- und zu Anfang der Oxydationsperiode mit grossen, netzartig aneinander gereihten Löchern bedeckt ist, die immer kleiner werden und mehr und mehr verschwinden, je garer das Kupfer wird und sich der Beschaffenheit des im kleinen oder grossen Garherde erzeugten rohgaren Kupfers nähert, welches einige Procente Kupferoxydul und geringe Mengen absorbirter Schwefligsäure enthält. — f) Das Dichtpolen bezweckt zunächst die Beseitigung der Schwefligsäure durch Einbringen einer 7 bis 8 Meter langen Stange von grünem saftigem Holz, am besten Birke oder Buche, durch die Arbeitsthür, wobei man das Stammende voran im hinteren Theile des Herdes dadurch fest gegen die Sohle drückt, dass man das äussere Ende durch ein senkrecht stehendes Holzbrett gegen die obere Kante der Arbeitsöffnung stemmt. Durch die aus dem Holze entwickelten Verkohlungsgase wird die Schwefligsäure ausgetrieben, nebenbei auch Kupferoxydul reducirt. Eine wenige Minuten nach Beginn des Polens genommene Probe steigt nur noch wenig und zeigt eine schwache, nach dem Erkalten mit einem

schwarzen Punkte versehene Wölbung. Nimmt man bei späteren Proben ein Steigen nicht mehr wahr, so schneidet man dieselben mit einem Meissel ein, spannt sie in einen Schraubstock, durchbricht sie und beurtheilt von nun an den Verlauf des Processes nach dem Bruchansehen. Der Bruch zeigt zu Anfang des Dichtpolens sich ungleichartig, indem der obere ebene Theil von dem unteren convexen verschieden ist, welche Grenze man meist nach $^1/_4$stündigem Polen wahrnehmen kann. Dieselbe liegt um so tiefer, je grösser der Oxydulgehalt und rückt mit dessen Reduction immer mehr der Oberfläche zu. Während der Bruch in den ersten Minuten des Polens eine ziemlich gleichartig würflige Structur zeigt, ein sicheres Kennzeichen für eine die Reinigung begünstigende, weit genug getriebene, die Entfernung der Schwefligsäure bewirkende Oxydation, so ist etwa 10 Minuten nach begonnenem Polen das Gefüge oberhalb der Grenze feinkörnig mit violetten Flecken, das untere mehr strahlig bei ziegelrother Farbe. Rückt im Verlaufe der Arbeit die Grenze noch höher hinauf, so wird der Bruch oberhalb derselben feiner krystallinisch bei immer mehr Verschwinden der violetten Färbung, und es lassen sich nur noch mit der Loupe undichte Stellen entdecken. Ist schliesslich die Grenze ganz verschwunden, dann ist der höchste Grad des Dichtpolens erreicht (nach etwa 2 bis $2^1/_2$ Stunden), die feinkörnig gewordene rosenrothe Bruchfläche, welche beim schiefen Daraufsehen Seidenglanz zeigt, ist von vielen goldigen Punkten bedeckt, die Oberfläche der Probe glänzt stark und ist mit vielen kleinen rosettenartigen Erhöhungen und grösseren Falten bei eingefallener Mitte überzogen. Da während des Dichtpolens die Temperatur des Bades gesunken ist, so bedeckt man dasselbe nach abgezogener Schlacke zur Vermeidung der Oxydation mit harten Holzkohlen und feuert tüchtig bei geschlossenen Oeffnungen, worauf folgt: g) Zähepolen, welches die Entfernung der letzten Antheile noch vorhandenen Kupferoxyduls bezweckt, wobei man in gleicher Weise wie beim Dichtpolen verfährt, nur dass das Metallbad mit Kohlen bedeckt bleibt und bei dem verhältnissmässig raschen Verlaufe der Reduction schnell hintereinander Proben genommen werden, deren Oberfläche man hauptsächlich beobachtet, da sie sich nur schwer brechen lassen. Letztere zeigt anfangs grobe Krausen und Falten, die allmählich feiner und dichter werden; zur sichern Erkennung der Zäheprobe muss dann aber eine Bruchprobe genommen werden, und es ist für hammergares Kupfer dann charakteristisch: vollständig feinkörniges Gefüge, kupferrothe Farbe und seidenartiger Metallglanz bei während des Erkaltens nicht einfallender Oberfläche, wie beim oxydulhaltigen Kupfer. Polt man länger, so entsteht kalt- und warmbrüchiges überpoltes Kupfer; es zeigen sich, was charakteristisch, auf der Bruchfläche zunächst im oberen Theile glänzende, weisse, sich immer mehr ausdehnende Streifen, die schliesslich unter Bildung von inneren Hohlräumen mit gelblichem Glanze das Kupfer undicht machen. Ueberpoltes Kupfer muss wieder oxydirt und dann zähe gepolt werden. Die

Periode des Zähepolens dauert etwa $^3/_4$ Stunde. — Man stellt auf die eben angegebene Weise Gussraffinad dar. Soll Walzraffinad, welches geschmeidiger und zäher sein muss, erzeugt werden, so gibt man auf eine Post von 10 Tonnen Rückstände einen Bleizusatz von 12,5 Kilogrm., indem man das Blei kurz vor dem Zähepolen in einzelnen Posten gleichmässig im Metallbade vertheilt. Die Beschaffenheit der Zäheprobe gleicht der vom Gussraffinad, nur dürfen fein ausgeschmiedete Proben keine Risse und Sprünge zeigen und müssen auf dem Bruche sehnig sein. h) Auskellen. Ueber einem Wasserkanale befinden sich 40 bis 50 Stück, für Messingfabrikation 4 bis 5 Kilogrm. fassende Blockformen in einer Reihe und um eine wagrechte Achse drehbar. Nachdem das in die Achse gegossene Kupfer erkaltet ist, kippt man die Formen mittels eines Hakens um und lässt die Blöcke ins Wasser fallen, worauf man die Formen wieder benutzen kann. Nachdem etwa 4 Tonnen ausgekellt worden, entfernt man die Holzkohlen von der Oberfläche, schliesst bei verstärkter Feuerung die Thüren und öffnet sie dann behufs Oxydation zur Reinigung des durch Bestandtheile der Flamme verunreinigten Kupfers, welches auch wieder Sauerstoff aufgenommen hat. Man polt während $^1/_2$ Stunde wieder dicht und zähe bei fortwährend genommenen Proben und kellt dann völlig aus, was im Ganzen etwa $2^1/_2$ Stunden dauert. Nach Reinigung und Ausbesserung des Herdes und in Stand gesetzter Feuerung beginnt das Beschicken von Neuem. Man kellt bei 68 bis 69 Proc. Ausbringen von einer Beschickung etwa 6 bis 7 Tonnen aus und erhält 1,2 bis 2 Tonnen oder 15 bis 16 Proc. Krätze. — Die Zusammensetzung des Kupfers, welches zu den besten Marken des Handels gehört, ist von Gussraffinad, Marke M. R. A. (I und II) für die Messingfabrikation, und von Walzraffinad (III bis VI) folgende:

	I	II	III	IV	V	VI
Cu . . .	99,442	99,512	99,340	99,198	99,192	99,129
Ag . . .	0,026	0,028	0,023	0,014	0,020	0,018
Pb . . .	0,006	0,042	0,204	0,206	0,206	0,155
Ni und Co .	0,317	0,279	0,298	0,467	0,394	0,314
As . . .	0,025	nicht best.	0,030	0,061	0,116	0,131
Fe . . .	0,024	0,037	Spr.	Spr.	0,024	0,019
S . . .	—	—	—	—	—	—
	99,840	99,898				

I bis III Gussraffinad. IV bis VI Walzraffinad, und zwar IV neueste Analyse eines aus Extractionsrückständen dargestellten Metalles zu Gottesbelohnungshütte. IV Aus Krätzkupfer zur Saigerhütte dargestellt. V und VI ältere Analysen von Walzraffinad aus Krätzkupfer.

Hampe hat in einem im Jahre 1882 untersnchten Kupferraffinad von Saigerhütte einen minimalen Gehalt von Antimon (0,0023 Proc.) gefunden, was auffallend ist, da in den Mansfelder Erzbezirken Antimon, ebenso wie Wismuth, noch niemals haben nachgewiesen werden können. Trotz des geringen Silbergehaltes im Raffinad beträgt bei der Produktion an letzterem (jährlich 10 000 Tonnen) der dadurch entstehende Silberverlust doch 2,6 Tonnen, abgesehen von dem Verluste bei den verschie-

denen Processen. — 6. Verarbeitung der Raffinirkrätzen. Krätze Nr. 1 verschmilzt man zur Saigerhütte in einem zweiförmigen, etwa 6 Meter hohen Schachtofen, nach oben sich erweiternd, im Gestell aus Quarzziegel erbaut und als Tiegelofen mit Schlackenauge zugestellt, bei dessen verhältnissmässig tiefer Lage von Stunde zu Stunde abgestochen werden muss. Die beiden Wasserformen liegen an entgegengesetzten Seiten. Die Krätze Nr. I wird mit 15 Proc. Kalkstein und 10 bis 15 Proc. Herdmasse aus den Raffinir- und Spleissöfen beschickt und auf 3 Hektokilogrm. Möllerung kommt bei kaltem Winde eine Brennmaterialgicht von 50 Kilogrm. Koks. Die saure Gestellmasse wird schon in 3 bis 4 Tagen durchgefressen und trotz öfterer Ausbesserung muss dieselbe nach 3 Wochen völlig erneuert werden. Die erfolgende Schlacke wird, wenn sie mehr als $1^3/_4$ Proc. Kupfer enthält, mit den nöthigen Zuschlägen noch einmal in demselben Ofen durchgesetzt, sonst auf die Halde geschafft. Das erblasene Krätzkupfer Nr. I mit etwa 92 Proc. Kupfer hat nachstehende Zusammensetzung:

Kupfer	92,100	91,854
Silber	0,012	0,013
Blei	2,733	3,558
Eisen	0,267	0,423
Nickel	3,137	3,448
Kobalt	0,193	
Arsen	0,107	0,128
	98,549	99,424

Dasselbe wird in Mengen von 10 Tonnen im Spleissofen verblasen, bis das Kupfer nach 30 Stunden in den Zustand gekommen ist, bei welchem man beim Raffiniren dicht polt; das Blasenkupfer Nr. I mit 97,5 Proc. Kupfer und 0,015 Proc. Silber wird in Sandformen abgestochen bei Erfolg von nickelreicher Spleisskrätze Nr I und in Quantitäten von 180 Ctr. unter Zusatz von 25 Pfd. Blei auf Walzraffinad raffinirt, wobei Raffinirkrätze II erfolgt. — Das Schmelzen der Spleisskrätze Nr. I im Schachtofen mit Kalk und Herdmasse liefert a) nickelreiches Krätzkupfer Nr. II mit 65 bis 66 Proc. Kupfer (wird auf Blasenkupfer Nr. II mit 97,5 Proc. Kupfer verblasen und in kleinen Posten beim Raffiniren des Blasenkupfers I zugesetzt, während die dabei fallende sehr nickelreiche Spleisskrätze II mit 33,8 bis 35,5 Proc. Kupfer und 32,20 bis 29,08 Proc. Nickel und Kobalt gepocht und an Blaufarbenwerke abgegeben wird) und b) Schlacke Nr. II, welche im Schachtofen mit Schwefelkies auf Kupferstein verschmolzen wird. — Die Raffinirkrätze II wird für sich im Schachtofen verschmolzen auf Krätzkupfer Nr. I (zum Verblasen, das erfolgende Blasenkupfer Nr. I raffinirt) und Schlacke Nr. I (zum Schmelzen mit Schwefelkies auf nickelhaltigen Rohstein). Die im Schachtofen fallenden Schlacken Nr. I, II und III werden mit Schwefelkies so oft wieder durchgesetzt, bis sie unter $1^1/_2$ Proc. Cu enthalten. Der hierbei erfolgende nickelreiche Stein enthält:

a) 13,75 Cu und 18,17 Ni + Co
b) 14,10 „ „ 19,24 „ „ „
c) 12,55 „ „ 15,16 „ „ „

Das Verfahren Jungfer's zur Bestimmung kleiner Mengen von Wismuth und Antimon im Handelskupfer gründet sich auf die Thatsache, dass aus einer Lösung von salpetersaurem Kupfer, welche geringe Mengen von Wismuth enthält, durch kohlensaures Natron zunächst das Wismuth gefällt wird. Versetzt man daher eine geringe Mengen von Wismuth enthaltende Auflösung von salpetersaurem Kupfer mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entstanden ist, so wird hierdurch sämmtliches Wismuth gefällt. Sammelt man den Niederschlag nach ein- bis zweistündigem Absitzen auf einem kleinen Filter und löst alsdann in einigen Tropfen Salzsäure, so ergibt diese Lösung bei dem Verdünnen mit Wasser eine Abscheidung von basischem Chlorwismuth, welches auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und gewogen werden kann. Man löst das Kupfer in Salpetersäure, versetzt die etwas verdünnte Lösung in der Kälte unter tüchtigem Umrühren tropfenweise mit kohlensaurem Natron, bis ein geringer, bleibender Niederschlag entstanden ist, rührt einige Minuten kräftig um und lässt 1 bis 2 Stunden stehen, damit noch etwa in Lösung gebliebenes Wismuth Gelegenheit hat, sich mit dem ausgeschiedenen basisch kohlensauren Kupferoxyd umzusetzen. Nach dem Abfiltriren des Niederschlags wird das Wismuth, wie oben beschrieben, als basisches Chlorwismuth abgeschieden. Verbleibt beim Lösen des Kupfers ein Rückstand, so ist derselbe abzufiltriren, mit kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen und ebenfalls auf Wismuth zu prüfen. Zur Trennung kleiner Mengen von Arsen und Antimon von Kupfer ist von Flajolot ein Verfahren vorgeschlagen worden, welches auf dem verschiedenen Verhalten der Jodüre der genannten Elemente beruht. Das Kupferjodür ist in schwach saurer Lösung fast unlöslich, während Arsen- und Antimonjodür, letzteres bei Gegenwart von Weinsteinsäure, leicht löslich sind. Jungfer hat gefunden, dass neben Kupfer das Arsen vollständig in Lösung bleibt, dagegen das Antimon, selbst bei Gegenwart von Weinsteinsäure, zum Theil mit niederfällt und aus dem Niederschlage nur durch sehr lange fortgesetztes Auswaschen vollständig entfernt werden kann. Dieses lässt sich nun leicht beseitigen, wenn man der Lösung vor dem Zusatz des Jodkaliums etwas Fluorkalium zufügt. Hierdurch gelingt es, selbst wenn der Zusatz von Weinsteinsäure unterlassen wird, nach kurzem Auswaschen das Kupferjodür vom Antimon zu befreien. — Zur Bestimmung von Antimon werden 10 Grm. Kupfer in 50 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gelöst, die Lösung wird in einem grösseren Becherglase auf etwa 200 bis 300 Kubikcentim. verdünnt und, nach Zusatz von 150 Milligrm. aufgelöstem Fluorkalium, mit Jodkalium und Schwefligsäure versetzt. Die Fällung des Kupferjodürs bewirkt man zweckmässig zunächst in der Kälte, indem man das erforderliche Jod-

kalium in mehreren Posten abwechselnd mit Schwefligsäure zufügt, und einen Ueberschuss von Jodkalium vermeidet. Man bringt nun das Becherglas auf ein kochendes Wasserbad, bis sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, filtrirt alsdann und wäscht den Niederschlag 3 bis 4 mal durch Abgiessen mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Nachdem im Filtrate die überschüssige Schwefligsäure durch Jodlösung entfernt ist, wird während längerer Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der entstehende Niederschlag enthält neben Arsen und Antimon stets etwas Kupfer und etwa vorhandenes Blei und Wismuth. Die Schwefelmetalle werden nach dem Abfiltriren in Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gelöst. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit kann man dann nach Zufügen von Weinsteinsäure und Versetzen mit überschüssigem Ammoniak durch vorsichtiges Zufügen von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser Kupfer, Blei und Wismuth abscheiden. Nachdem man die Fällung unter Umrühren kurze Zeit gelinde erwärmt hat, filtrirt man rasch und trennt im Filtrate Arsen und Antimon in bekannter Weise.

Die Bestimmung des Kupfers geschieht nach F. Rüdorff[1]) am besten elektrolytisch aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung. Ein Zusatz von Salpetersäure hat aber seine Bedenken, wenn die Lösung Chloride enthält. Um aber das zeitraubende Zersetzen der Chloride durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu umgehen, wurde eine ammoniakalische Lösung der Elektrolyse unterworfen. Indessen scheidet sich das Kupfer aus einer solchen Lösung fast stets schwammig aus. Das Kupfer kann aber glänzend und dicht niedergeschlagen werden, wenn man der Kupferlösung 2 bis 3 Grm. Kalium- oder Ammoniumnitrat zusetzt und dann etwa 10 Kubikcentim. Ammoniak auf ungefähr 100 Kubikcentim. Kupferlösung mit 0,1 bis 0,3 Grm. Kupfer. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt dann an der zum negativen Pol gemachten Platinschale oder an dem Platinblech von tadelloser Beschaffenheit und zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen der Stromstärke. Die völlige Entfärbung der Lösung zeigt das Ende der Kupferausscheidung.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers gelingt nach A. Classen und R. Schelle[2]) rasch, wenn man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit während der Zersetzung nicht alkalisch wird, sondern stets, und besonders gegen Ende, einen Ueberschuss von Oxalsäure enthält. Das Kupfersalz wird in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammonium in einer Platinschale gelöst und die Elektrolyse mit einem 3 bis 4 Kubikcentim. Knallgas in der Minute entsprechenden Strom eingeleitet. Ist die Ausscheidung des Kupfers im Gange und nimmt die ursprünglich tief blaue Färbung der Flüssigkeit ab, so fügt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure hinzu. Je kupferärmer die Lösung erscheint, um so reichlicher kann Oxalsäure, im Ganzen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3050.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2892; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 674.

etwa 25 bis 30 Kubikcentim., hinzugefügt werden. Bei der Analyse kupferarmer Stoffe kann man gleich bei Beginn der Elektrolyse die Flüssigkeit mit Oxalsäure versetzen; in concentrirteren Kupferlösungen dagegen muss die Elektrolyse in möglichst neutraler Flüssigkeit eingeleitet werden, weil sonst durch die freie Oxalsäure schwerlösliches Kupferoxalat ausgeschieden wird. Nach beendeter Zersetzung giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht zuerst wiederholt mit Wasser, dann mit reinem Alkohol aus, trocknet im Luftbade und bestimmt die Gewichtszunahme der Schale. Der Kupferniederschlag besitzt eine lebhaft rothe Farbe, haftet äusserst fest und ist in keiner Weise dem aus salpetersaurer Lösung gebildeten nachstehend. Erwärmt man die Flüssigkeit auf 40 bis 50° und unterhält diese Temperatur während der Zersetzung, so gelingt es leicht, in 3 bis 4 Stunden etwa 2 Grm. Kupfer als schöner festhaftender Niederschlag abzuscheiden. Die Fällung ist quantitativ, in der überstehenden Flüssigkeit lässt sich keine Spur von Kupfer mehr nachweisen.

Kupferproben beschreibt Peters[1]). Soll die Cyankaliumprobe hinreichend genaue Resultate geben, so müssen folgende Bedingungen erfüllt werden: a) die Anwendung gemessener Mengen von Säure und Ammoniak. b) Abkühlung der ammoniakalischen Kupferlösung bis zur Temperatur der umgebenden Luft vor dem Titriren. c) Innige Mischung der aus der Bürette tropfenden Cyankaliumlösung mit der Kupferlösung und hinreichende Zeit zur Vollendung der entfärbenden Reaction. d) Immer dieselbe röthliche Färbung der Flüssigkeit zur Normirung des Reactionsendes. e) Die Abwesenheit von Zink, Arsen und Antimon, desgleichen ein durch Ammoniak zu fällender grösserer Eisengehalt. — Torrey und Eaton haben den Einfluss noch anderer Metalle auf das Proberesultat ermittelt bei einer Cyankaliumlösung, welche $^1/_{80}$ Proc. Kupfer entsprach (Eng. Min. J. 1885). Eine Lösung von 0,550 Grm. Kupfer, 0,200 Grm. Wismuth und 0,250 Grm. Silber gab nach dem Ausfällen des Silbers durch Salzsäure 54,85 und 54,90 Proc. statt 55 Proc. Kupfer, woraus hervorgeht, dass eine Lösung, welche die ungewöhnliche Menge von 20 Proc. Wismuth und 25 Proc. Silber enthält, bis auf 0,1 Proc. Kupfer genau titrirt werden kann. Eine Lösung von 0,200 Grm. Kupfer und 0,800 Grm. Blei gab nach dem Fällen des Bleies durch Ammoniak und Stehenlassen während drei Stunden 20,28 Proc. statt 20 Proc. Kupfer; ein in den Erzen vorkommender Bleigehalt von gewöhnlich 5 bis 40 Proc. bringt danach keine wesentliche Störung hervor. Eine Lösung von 0,600 Grm. Arsen und 0,400 Grm. Kupfer, ohne zu filtriren titrirt, ergab 39,8 statt 40 Proc. Kupfer; es scheint danach der gewöhnliche Gehalt von 5 bis 15 Proc. Arsen nicht störend zu wirken. Ammoniak und Salzsäure im grossen Ueberschuss angewandt veranlassen Fehler von 0,5 bis 1 Proc. Kalk in grosser

1) Modern Americ. Meth. of Copper Smelting 1887 S. 26; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 136.

Menge beeinträchtigt das Resultat, nicht aber Magnesia. — 2) Elektrolytische Probe. Nach Torrey und Eaton gibt Silber in beträchtlicher Menge (1 bis 3 Proc.) vorhanden zu hohe Resultate; dasselbe lässt sich aber durch Salzsäure entfernen. Wismuth wird auch bei geringen Mengen, etwa 0,5 Proc., theilweise oder ganz mit dem Kupfer gefällt und muss in dem Niederschlage analytisch bestimmt werden; eine Lösung von 0,970 Grm. Kupfer und 0,030 Grm. Wismuth gab 97,9 statt 97 Proc. Kupfer. Blei, von einer Auflösung des Sulfates im Waschwasser herrührend, wird theilweise mit dem Kupfer gefällt, was aber nur bei viel Blei merklich ist. Nickel und Zink stören bis zu Mengen von 30 Proc. nicht. Arsen fällt theilweise mit dem Kupfer und nicht nach demselben; nach der vollständigen Fällung des Kupfers kann man dasselbe lösen und mit Cyankalium titriren. — Man löst von der Probe so viel auf, dass sie etwa 150 Milligrm. Kupfer enthält, z. B. von einem 60proc. Stein 0,25 Grm., von einem 5proc. Erz 3 Grm., und zwar in der geringsten Menge von Säure, meist Salpetersäure. Muss Salzsäure mit angewandt werden, so muss man mit ein paar Tropfen Schwefelsäure zur Trockne dampfen. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt in einen dünnen Platintiegel von etwa 60 Kubikcentim. Inhalt, wäscht aus, stellt den Tiegel in einen Messingring und verbindet denselben mit dem negativen Batteriedraht, eine in die Flüssigkeit tauchende Platindrahtspirale aber mit dem positiven Pol. Nach etwa 8 Minuten prüft man einen herausgenommenen Tropfen der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser; zeigt sich dieselbe kupferfrei, so zieht man mit einem Heber die saure Flüssigkeit unter Nachschütten von destillirtem Wasser ab, spült den Tiegel mit absolutem Alkohol nach und trocknet denselben. Das Proberesultat wird nicht beeinträchtigt, wenn man nach Ausfällung des Kupfers den Strom noch 4 Stunden durch die Flüssigkeit leitet, wenn nicht reichliche Mengen von Silber, Arsen, Tellur u. s. w. vorhanden sind. In solchem Falle fällt man das Kupfer nach dem schwedischen Verfahren, löst es mit ein paar Tropfen Salpetersäure und elektrolysirt dann die Lösung. Eine bräunliche Farbe oder eine minder schöne rosenrothe Farbe der Fällung ist nicht ungewöhnlich und kann ein Verwerfen der Probe veranlassen, obgleich solche Missfärbungen keinen Einfluss auf das Proberesultat haben.

Folgende Beziehungen zwischen dem Sauerstoffgehalt und dem spec. Gew. des Kupfers fand Trippel[1]):

	Cu_2O	O	Spec. Gew.
Probe gleich nach dem Schlackenziehen	7,91	1,00	8,667
„ ½ Std. später als die erste Probe	7,35	0,93	8,695
„ 1 Std. später als die erste Probe	6,40	0,81	8,705
„ vor dem Polen	4,95	0,64	8,715
„ nach Zusatz von Kohle aufs Bad	4,90	0,62	8,751
„ ½ Std. nach dem Polen	3,16	0,40	8,866
„ vor dem Ausschöpfen	2,05	0,26	8,880

1) Engin. Min. Journ. 45 Nr. 24.

Blei.

Die Selbecker Erzbergwerke, welche Bleiglanz und Blende liefern, werden beschrieben [1]).

Oesterreichische Bleihütten beschreibt Schnabel [2]). — Der Bericht über Blei und Silber von O. Schnabel [3]) enthält lediglich schon im J. 1886 u. 1887 Mitgetheiltes.

Zur Gewinnung von Blei schmilzt Ch. H. T. Havemann (D. R. P. Nr. 41913) Eisen und wirft das Bleierz hinein; das Blei scheidet sich am Boden ab.

Bleischlacken bestehen nach W. Iles [4]) hauptsächlich aus Eisen- und Kalksilicaten, neben kleinen und grösseren Mengen von Mangan, Zink, Thonerde, Baryt und Magnesia. Zuweilen enthalten dieselben Vanadin und, falls die Bleierze silberhaltig sind, immer Silber. Bei der Analyse dieser Schlacken sind des Bleigehaltes wegen Platintiegel zu vermeiden. Man schmilzt die fein zerkleinerte Probe mit Natriumhydrat in einem mit Gold überzogenen Platintiegel, oder verfährt in folgender Weise: Zur Probenahme wird ein Stahlstab einige Centimeter in den Schlackenstrom getaucht und die daran hängende Masse durch Eintauchen in Wasser abgekühlt. Etwa 1 Grm. der zerkleinerten Probe wird mit Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, zur Trockne verdampft und zur Bestimmung der Kieselsäure benutzt. Im Filtrat wird der Kalk niedergeschlagen. — Die Eisenbestimmung wird in einer zweiten Probe ausgeführt, indem die Lösung nach dem Reduciren (die Kieselsäure braucht nicht abgeschieden zu werden) mit Chamäleonlösung titrirt wird. Zur Manganbestimmung werden 1 bis 2 Grm. der Schlacke in Salzsäure, welcher etwas Salpetersäure zugefügt ist, gelöst. Man fügt nun Schwefelsäure zu und vertreibt durch Kochen die beiden genannten Säuren vollkommen. Nachdem nun die Lösung auf etwa 150 Kubikcentim. verdünnt ist, fällt man dieselbe durch Zinkoxyd aus, filtrirt den Niederschlag ab und bringt das Filtrat auf 500 Kubikcentim. Je 100 Kubikcentim. werden zum Kochen erhitzt und mit Permanganatlösung (5,686 Grm. zu 1 Liter) titrirt. Multiplicirt man das dem Permanganat entsprechende Eisen in Proc. mit 0,2946, so erhält man den Mangangehalt. — Um den Schwefel zu bestimmen, werden 1 bis 2 Grm. der Schlackenprobe mit 25 Grm. Kaliumhydrat in dem vergoldeten Platintiegel geschmolzen. Dem wässerigen Auszuge der Schmelze werden 30 Kubikcentim. Bromwasser zugefügt, dann Salzsäure bis zur sauren Reaction. Man kocht den Bromüberschuss fort und verfährt in bekannter Weise. — Iles stellt eine grosse Anzahl von Analysen zusammen.

---

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 23.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 122.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 295 u. 757.
4) Chemic. News 57 S. 7; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *197.

Zum Niederschlagen des Flugstaubes von Hüttenwerken werden nach L. Eisenhuth (D. R. P. Nr. 44 925) in dem Rauchkanale hohle Körper aus dünnem Eisenblech lothrecht so angebracht, dass sie nach oben der Decke möglichst nahe kommen, nach unten aber in einer genügenden Entfernung von der Sohle bleiben, um eine reichliche Ablagerung von Flugstaub zu gestatten, ohne dass sie selbst in die abgelagerte Masse hineinragen; die Grenzen dieser Entfernung mögen zwischen 30 und 40 Centim. liegen. Der Längeneinrichtung nach sind die Körper unten offen, oben geschlossen, jedoch am obersten Theile des Mantels mit einer dem Strome des Hüttenrauches zugewendeten Seitenöffnung von solcher Grösse versehen, dass der Hüttenrauch durch dieselbe bequem in das Innere des Hohlkörpers gelangen kann. Die einzelnen Reihen werden hintereinander so angeordnet, dass die in der Pfeilrichtung zuströmenden Gase durch jede Rohrreihe besonders abgelenkt werden [1]).

Zum Niederschlagen von Bleihüttenrauch will J. Jentgen (*D. R. P. Nr. 43 284) durch Siebplatten führen, welche mit Wasser bespült und durch Bürsten rein gehalten werden.

Hüttenrauch. E. W. Prevost [2]) fand in von Schwefligsäure stark beschädigten Blättern weniger Schwefelsäure als in anscheinend gesunden. Er erklärt dieses dadurch, dass die kranken Blätter durch einen kurz vor der Einsammlung stattgefundenen starken Regen ausgelaugt und dass die anscheinend gesunden thatsächlich bereits gelitten hatten. Allerdings enthielten die Nadeln von Pinus, wie nachfolgende Analysen zeigen, auffallend viel Schwefelsäure:

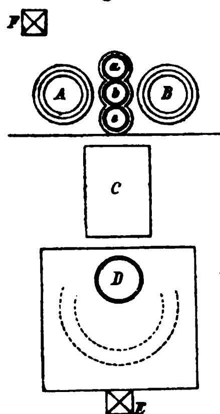
	Asche Proc.	SO_3 i. d. Asche Proc.
Birne, gesund	7,19	5,52
„ krank	4,60	4,54
Pinus austriaca, gesund .	3,08	9,08
„ „ krank . .	1,96	8,38

Ueber die englische Bleihütte: Dee Bank Lead Works bei Bagillt berichtet Rösing [3]). Die Flammöfen mit 6 Arbeitsthüren versehen, verarbeiten in 8 Stunden Posten von 1150 Kilogrm., indem 6 Stunden geröstet, dann stärkeres Feuer gegeben und nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden der Ofeninhalt abgestochen wird. Die Oefen von 4 Meter Herdlänge sollen vergrössert werden. Die Flammofenrückstände werden im Schachtofen verschmolzen. — Für den Flammofenprocess nicht geeignete Erze werden in Flammöfen von 5,5 Meter Herdlänge bei ununterbrochenem Betriebe abgeröstet. Der Fuchs befindet sich in der Mitte des Gewölbes. Der grössere Brennstoffverbrauch gegen Fortschaufelungsöfen soll durch Ersparniss an Arbeitslöhnen ausgeglichen werden. Flammofenrückstände und geröstetes Erz werden mit 35 Proc. Puddelschlacken,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *673.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 25.
3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 336.

1 Proc. metallischem Eisen, 6 Proc. Kalkstein und 80 Proc. eigenen Schlacken in einem in seinen oberen Theilen auf 4 Säulen stehenden Rundofen von 1,4 Meter Durchmesser zwischen den 8 Formen verschmolzen. Oberhalb des Kühlringes erweitert sich der Ofen rostartig auf 1,8 Meter Höhe und bleibt dann bei 7,9 Meter ganzer Ofenhöhe cylindrisch. Gusseiserne, aus 8 Segmenten bestehende Kühlringe haben sich am besten bewährt. Höhe des Formmittels über der Hüttensohle 124 Centim. Die von unten mit Wasser gekühlte Schlackentrifft schneidet in ihrem höchsten Punkte mit der Unterkante des Kühlringes ab, während ihr tiefster Punkt 10 Centim. tiefer liegt. Die Schlackentrifft ist ringsum von einem aus Klappen bestehenden Blechmantel so umgeben, dass dieselbe von allen Seiten zugängig ist und bei niedergelassenen Klappen die entwickelten Gase durch ein 25 Centim. weites Ablassrohr ins Freie geführt werden (Fig. 104). Eine gleiche Einrichtung befindet sich über dem Arents'schen Bleibrunnen. Die Ofensohle besteht aus Gestübbe; die Schlacken werden in nicht gut eingerichteten Wagen weggefahren. In die Ofengicht ist ein Cylinder eingehängt, hinter welchem die Gichtgase entweichen. Man setzt in 24 Stunden 50 Proc. Beschickung mit 8 Proc. Brennmaterial auf 12 bis 13 Tonnen Werkblei durch und sind in jeder Schicht 5 Arbeiter thätig. Die Schlacken enthalten durchschnittlich 30 Proc. Kieselsäure. Wegen geringen Zinkgehaltes verläuft die Arbeit glatt und ruhig. Der fallende Bleistein wird in Stadeln geröstet, welche sich mit ihrer Rückwand an die Rauchkanäle anlehnen, so dass die Röstgase, wie zur Friedrichshütte, nicht ins Freie entweichen. — Zur Entsilberung des Werkbleies durch Zink liegen zwischen 2 Entsilberungskesseln *A* und *B* (Fig. 102) von 2 Meter Durchmesser und je 21 Tonnen Inhalt in einer Reihe hintereinander und 8 Centim. tiefer 3 kleine Kessel *a*, *b*, *c*, von 1,08 Meter Durchmesser und 0,6 Meter Tiefe, davor befindet sich tiefer der Entzinkungsofen *C* und tiefer davor der Kessel *D* zur Aufnahme des entzinkten Bleies. *E* und *F* sind Aufzüge. In Amerika hat man, was in Bezug auf Brennstoffersparung vortheilhaft ist, über dem Entsilberungskessel einen Ofen zum Einschmelzen des Werkbleies. Nachdem der Bleieinsatz innerhalb 6 Stunden eingeschmolzen, wird der erste Zinkzusatz von 77 Kilogrm. gegeben, der Schaum nach $2^1/_2$ Stunden in den mittleren Kessel *b* übergeschöpft, indem man die Kelle auf einem Blech hinabgleiten lässt, hier gesaigert, der Schaum dann in *a* geworfen und hier nochmals gesaigert auf fertigen Reichschaum, während das Saigerblei aus *a* und *b* in den grossen Einsatzkessel zur folgenden Beschickung gelangt. Nach Abhebung des ersten Zinkschaumes gibt man den zweiten Zinkzusatz von 166 Kilogrm.;

Fig. 102.



der Zinkschaum davon kommt in den Kessel *c* zum Saigern, der Schaum davon mit dem ersten Zinkzusatz, sowie auch das Saigerblei in die Arbeit zurück, dieses aber erst nach dem Abheben des ersten Schaumes. Der Zinkverbrauch für das 0,04 bis 0,055 Proc. Silber enthaltende Werkblei, welches nöthigenfalls im Flammofen mit 35 Tonnen Fassungsraum raffinirt wird, beträgt 1,4 Proc. vom Kaufblei, eine reichliche Menge, um in zwei Zusätzen das Blei genügend arm zu erhalten. Indem man dabei etwas Zink preisgibt, spart man an Zeit, Arbeit und Brennstoff. (Auf Friedrichshütte fallen bei 3 Zinkzusätzen die billigen Kohlenpreise und niedrigen Löhne zu Ungunsten des englischen Verfahrens aus, während man in Amerika trotz hoher Arbeitslöhne 4 Zinkzusätze gibt.) Das zinkische Armblei im Gewichte von 17,5 Tonnen gelangt in den tieferliegenden Entzinkungsofen *C* durch ein mittels Ventils mit Schraube und Spindel geschlossenes Zapfloch und nach beendigter Entzinkung mittels eingeleiteter Luft und Abkühlung nach 8 Stunden in einen Sammelkessel und aus diesem durch eine drehbare, mit hölzernen Handgriffen versehene Rinne in halbkreisförmig aufgestellte Formen, deren jede auf einem Wagen steht, was zeitraubender ist, als wenn mehrere Formen zu einem Block vereinigt sind. Man verarbeitet wöchentlich 16 Kesselfüllungen zu 21 Tonnen mit 18 bis 20 Tonnen Kohle und sollen die Entsilberungskosten auf 9 sh. für eine Tonne Kaufblei betragen. Die gusseisernen

Fig. 103.

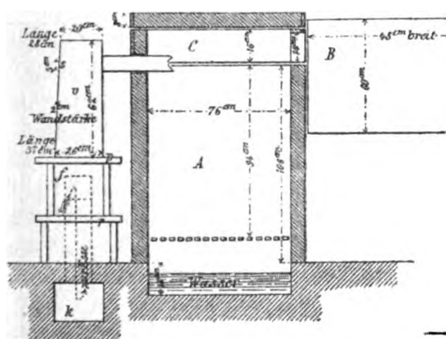
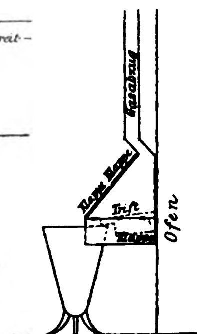


Fig. 104.



Kessel halten 1 bis 3 Monate; Stahlkessel hatten wegen nicht guter Beschaffenheit des Stahls geringeren Erfolg. — Das Bagillter Entsilberungsverfahren unterscheidet sich von dem Friedrichshütter. (J. 1887. 419) dadurch, dass bei ersterem für jeden der Hauptabschnitte (Entsilberung, Entzinkung und Ausgiessen) besondere Apparate vorhanden sind, während bei letzterem jede Post in demselben Apparat vom Anfang bis zum Ende völlig fertig gemacht wird. Bei dem wiederholten Ortswechsel bei ersterem Verfahren ist, sollen damit nicht grosse Kosten und Unzuträglichkeiten verbunden sein, die Anlage treppenförmig anzuordnen und es müssen die Arbeiten sehr sorgsam ineinandergreifen. Vortheil-

haft für das Bagillter Verfahren mit besonderem Apparat für jede Arbeit ist der Umstand, dass die Kessel keinen so erheblichen Temperaturschwankungen ausgesetzt werden, als wenn Schaumabheben und Entzinken in demselben Kessel vorgenommen wird; auch kann für letztere, sehr viel grössere Hitze verlangende Operation ein widerstandsfähiger und dadurch die Entsilberungskessel schonender Ofen erbaut werden; ferner lässt sich jeder Apparat so herstellen, wie er für jeden Zweck am geeignetsten ist. Als Nachtheile des Bagillter Verfahrens gegen das Friedenshütter sind anzuführen: eine verwickeltere und theurere, mit schwierigeren Reparaturen verbundene Anlage und mindere Freiheit in den Betriebsanordnungen, indem man bei letzterem heute einen und morgen 10 Kessel einschmelzen und verarbeiten kann, während beim Bagillter jede Aenderung der Produktion und jede kleine Störung wegen sofortiger Aufhörung des richtigen Ineinandergreifens mit Misslichkeiten verbunden ist. Da die bei letzterem üblichen zwei Zinkzusätze, welche allerdings Zeitersparung gestatten, zur vollständigen Entsilberung hinreichen, müssen dieselben, um nicht Silber preiszugeben, hinreichend hoch bemessen werden; die erforderliche terrassenförmige Anlage ist in Friedrichshütte bei der dort üblichen Anwendung der Roesing'schen Bleipumpe (J. 1886. 196) nicht erforderlich. Auch ist noch ein Nachtheil des Bagillter Verfahrens, dass die Entzinkung statt mit Wasserdampf nur durch Einleiten von Luft geschieht, infolge dessen die armen Oxyde sich nicht als Farbe verwerthen lassen, sondern mit ihrem hohen Zinkgehalt immer in die Arbeit zurückgelangen und diese beeinträchtigen. — Zur Verarbeitung des Reichschaumes dienen Zugöfen *A* (Fig. 103) mit feststehendem Graphittiegel von 44 Centim. innerer Weite und 59 Centim. innerer Höhe (51 bis 64 Centim. aussen) für 245 bis 285 Kilogrm. Einsatz, je nach dem Bleigehalt, und nach der Esse führendem Fuchs *B*. Zur Beschickung mit eisernen Trögen sind Deckel *C* des Ofens und die glasirte Haube des Tiegels abgehoben, worauf man die Haube und das Rohr aufsetzt, den Ofen durch den an einem Laufkrahn hängenden Deckel *C* verschliesst, von diesem den oberen Theil *d* abhebt, den Ofen mit Koks füllt und unter demnächstigem öfteren Nachschütten von Koks die 8 Stunden dauernde Destillation beginnt. Die Zinkdämpfe treten durch ein seitliches Rohr in eine 62 Centim. hohe, unten 26 und oben 20 Centim. weite, auf einer Platte *p* stehende Vorlage *v* aus Blech, unter welcher in dem Raume *f* darunter auf einem Roste *r* ein Kohlenfeuer unterhalten wird. Der Abzug der Feuergase findet durch ein seitliches Rohr in einen vor den vorhandenen vier Oefen herlaufenden Kanal *k* und durch diesen in den gemeinsamen Schornstein statt. Während der Destillation muss öfters durch ein Spurloch *s*, gegenüber der die Zinkdämpfe zuführenden Röhre gespurt werden. Nach Beendigung derselben werden Vorlage, Deckel, Haube und Röhre entfernt, auf den Ofen wird ein mit einer Oeffnung versehenes Blech gelegt, durch diese mittels Kelle zunächst die Rückstände hervorgehoben, dann das Reichblei mit 10 Proc. Silber und 4 Proc. Kupfer in schmale Formen gegossen, unter Entwicklung starken Blei-.

qualms und Verbrennen von viel Zink. Man braucht auf jede Post 130 bis 160 Kilogrm. behufs Schonung der Tiegel sehr reine, aber sehr theure Koks, bringt 23 bis 60, durchschnittlich 40 Kilogrm. oder 40 bis 45 Proc. des in der Entsilberung verbrauchten Zinks aus, auf den Reichschaum berechnet etwa 15 Proc., und es sind auf 100 dargestelltes Kaufblei $3^3/_4$ Reichschaum zu destilliren. Man erhält 20 bis 65, durchschnittlich 40 Kilogrm. Rückstände bei jeder Post oder 15 Proc. vom Einsatz, welche mit reicher Glätte im Flammofen auf treibwürdiges Werkblei verfrischt werden. Die Betriebskosten sind sehr hoch; gleiche Arbeitslöhne angenommen, werden auf 1000 Tonnen verarbeiteten Reichschaum verausgabt zu Friedrichshütte 12 888 Mark, in Bagillt 32 560 Mark. Der grösste Theil der Raffinatbleiproduktion, etwa 14 000 Tonnen, wird zu Glätte, Mennige, Blech u. s. w. verarbeitet. Die Kaufglätte wird lediglich aus Kaufblei hergestellt, da der englische Treibofen sich nicht zur Herstellung von guter Glätte direkt aus unreinem Werkblei eignet.

Silber.

Selbstthätige Probenehmer für Silbererze u. dgl.[1]). Auf den Werken der Lebanan Bergwerks-Comp. in Colorado fällt das zerkleinerte Erz durch einen Trichter *a* (Fig. 105) mit einer 5 Centim. grossen Oeffnung unten auf einen Kegel *b* mit vier Oeffnungen *d* von 20 Centim. unterer und 2,5 Centim. oberer Weite bei 15 Centim. Höhe, indem durch ein Sieb über dem Trichter zu grobes Erz, Holzstücke u. s. w. zurückgehalten werden. Während der grösste Theil des Erzes über dem oberen Kegel wegrutscht, gelangt ein Theil durch die Oeffnungen *d* in den unteren Kegel *c* und fällt durch dessen 5 Centim. weite Bodenmündung heraus, und zwar bei den gewählten Grössen der Löcher *d* 8 Proc. Das erhaltene Probegut bringt man wiederholt in den Trichter *a*, bis dasselbe auf etwa 20 Kilogrm. verjüngt ist, und siebt diese durch ein Sieb. — Auf Bennet's Mühle in Colorado gelangt das Erz von den Walzen *a* (Fig. 106) in einen Trichter, daraus in einen Schacht mit 50° geneigtem Roste *b*, in 9 gleiche Theile getheilt, von welchen 6 nach dem geneigten

Fig. 105.

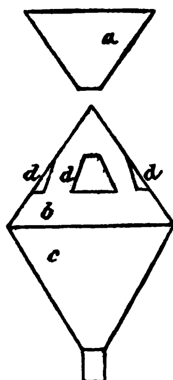
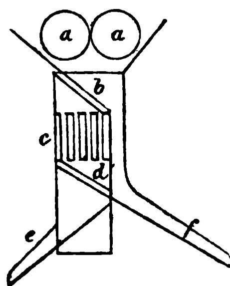


Fig. 106.



1) Egleston: Metallurgie of Silver, Gold and Mercury Bd. 1 S. 66; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 480.

Roste *c* zu offen sind, welcher in 10 gleiche Theile mit 5 Oeffnungen getheilt ist. Am unteren Ende des Rostes *b* befindet sich eine Oeffnung halbmal so weit als die in dem Roste *b*, und durch diese gelangt der grösste Theil des Erzes in die Rinne *f*, während das durch *c* Hindurchgegangene noch den rechtwinklig gegen *c* und parallel mit *b* gelegenen Rost *d*, in 10 Theile getheilt mit 5 Oeffnungen, passirt. Was darüber hinweg geht, gelangt nach *f*, das Durchgehende aber nach der Rinne *e* und ist Probegut. — Dasselbe wird zu einem kegelförmigen Haufen aufgeschaufelt, worauf man mit einer Schippe Proben von allen Seiten quer durch und von dem Boden nimmt. Wenn die Masse hinreichend zerkleinert ist, so wird die Haufenverjüngung wiederholt. Zur besseren Handhabung wird das Material nun in eine Pfanne gethan, darin gemengt und in eine zinnerne Theilschaufel mit 17 Rinnen gethan, von denen 8 an ihrem Boden geschlossen sind und das Erz zurückhalten, während 9 offen sind und das Erz auf den Flur entlassen. Was in der Theilschaufel geblieben ist, wird zur Seite gestellt. Diese Behandlung wird so oft wiederholt, bis das vorräthige Probirmaterial durch die Theilschaufel gefallen ist. Dann wiederholt man mit dem auf der Theilschaufel Gebliebenen dieselbe Arbeit auf einer kleineren Theilschaufel, welche 23 Abtheilungen hat, von denen 10 unten geschlossen sind. Was auf der Schaufel zurückbleibt, wird wie vorhin zur Seite gestellt und der Rest in den Erzbehälter gebracht. Das angesammelte Probegut kommt auf ein Sieb mit 3 Oeffnungen. Was nicht hindurchgeht, wird mit einem Reiber auf einer eisernen Platte feingerieben, das Zerriebene nochmals auf die engere Theilschaufel gebracht und 2 bis 3 Mal darauf behandelt, bis dasselbe auf etwa 2 Kilogrm. reducirt ist. Was in der Schaufel zurückgeblieben ist, kommt auf ein Sieb mit engen 14 Maschen. Was nicht hindurchgeht, wird nochmals zerrieben und zu dem bereits Hindurchgetriebenen gethan. Darauf mischt man die Masse in der erwähnten Pfanne und bringt sie auf die kleine Theilschaufel, wobei sie auf wenig mehr als auf 0,57 Liter reducirt wird. Die Masse wird durch einen elliptischen Trichter in eine Büchse entleert und diese in den Probirraum gebracht, wo sie noch weiter behandelt wird. Der Probenehmer daselbst gleicht dem in Fig. 106 dargestellten, ist nur kleiner, hat 6 Rinnen zur Zurückhaltung des Erzes und 7 offene. Auf demselben wird das Erz auf die Hälfte reducirt und mit einem kleinen Reiber auf einer Eisenplatte mit Holzrand, der sich leicht entfernen lässt, zerkleinert.

Der Silberbergbau zu Srebreniza wird beschrieben [1]).

Zum Entsilbern kommt nach Föhr [2]) Zink in dünnen Platten gegossen vor, welches zum Entsilbern von Werkblei unbrauchbar war. Die Analyse ergab 2,75 Proc. Blei, 0,61 Proc. Eisen, 0,07 Proc. Kupfer, daneben Zinn. Darnach ist dieses Zink aus alten Abfällen gewonnen. Man kann daher durch die Analyse nachweisen, ob ein Zink aus Erzen

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 307.
2) Chem.-techn. Ztg. 1887 S. 687.

oder durch Einschmelzen alter Abfälle dargestellt ist. Ebenso wie ein Schwefelgehalt das Kennzeichen für Blendezink gegenüber dem Galmeizink ist, so wird ein bemerkenswerther Gehalt an Zinn, Blei und Eisen es höchst wahrscheinlich machen, dass man es mit keinem Hüttenzink zu thun habe. Es ist längst bekannt, dass ein stark antimonhaltiges Blei sich nicht durch Zink entsilbern lässt; nach Vorstehendem ist es sehr wahrscheinlich, dass auch ein stark eisenreiches Zink beim Entsilberungsprocesse nicht zu verwenden ist.

Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 45 195) drückt durch die bei Entsilberung des Werkbleies erhaltene geschmolzene Zink-Blei-Silberlegirung oder das zinkhaltige Blei Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe oder Stickstoff oder Gemische von zwei oder mehreren dieser Gase oder Kohlensäure oder Gemische von Kohlensäure und Stickstoff oder von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff so lange, bis die zurückbleibenden flüssigen Massen zinkfrei sind. Diese Gase haben die Eigenschaft, beim Durchstreichen durch die flüssigen Legirungen das Zink sehr schnell und bei so niedriger Temperatur auszutreiben, dass das Verfahren in Gefässen aus Eisen ausgeführt werden kann. — Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Stickstoff, sowie Gemische dieser Gase treiben das Zink in natürlichem Zustande aus und man erhält dasselbe als graues Pulver. Kohlensäure treibt das Zink in der Form von Zinkoxyd aus. Sie hat den grossen Vorzug vor dem als Austreibungsmittel für das Zink angewendeten Wasserdampf, dass sie das Blei nicht oxydirt, wie es bei Anwendung von Wasserdampf in Folge der Beimischung von atmosphärischer Luft immer der Fall ist. Ist die Kohlensäure mit Stickstoff oder Kohlenoxyd gemischt, wie es bei der Herstellung der Kohlensäure im Grossen aus Koks oder Kalkstein stets der Fall ist, so wird das Zink als ein Gemenge von Zink und Zinkoxyd ausgetrieben.

Feinmachen von Blicksilber. Wenn man nach Angabe derselben Scheideanstalt (D. R. P. Nr. 45 194) Blicksilber im Graphittiegel einschmilzt und in die Oberfläche des Metallbades allmählich geschmolzenes schwefelsaures Silber einrührt, so tauschen sich Blei und Wismuth gegen Silber in dem Sulfat aus und gehen in die obenauf schwimmende Schlacke. — Um das Angreifen des Graphittiegels zu verhüten, gibt man vorher auf das geschmolzene Metall eine Schicht von Quarzsand, in deren Mitte man das Silbersulfat einrührt, und welches das gebildete Blei- und Wismuthsulfat aufnimmt und damit eine zähe, dickflüssige Schlacke bildet, welche wiederholt abgehoben wird, bis das Silber ganz fein ist. Anfangs geht wesentlich nur Blei in die Schlacke, etwa vorhandenes Wismuth aber erst am Ende des Verfahrens. Man kann deshalb die letzten Schlacken, welche das Wismuth angereichert enthalten, gesondert aufbewahren und dasselbe leicht daraus gewinnen. — Das schwefelsaure Silber stellt man in einem eisernen Kesselchen dar durch Auflösen von Feinsilber in Schwefelsäure, Verdampfen der über-

schüssigen Säure und Erhitzen der Masse bis zum Schmelzen. Es wird dann ausgegossen und nach dem Erkalten in Stücke geschlagen.

Zur Entfernung des Wismuthes bei der Silberraffinirung setzt Pirngruber[1]) ein Gemenge von gleichen Theilen Glätte und Kohlenpulver zu.

Bei der Gewinnung von Blei und Silber aus ihren Schwefelverbindungen durch Schmelzen mit Aetznatron oder Natriumcarbonat wird nach Ch. H. T. Havemann (D. R. P. Nr. 44 868), um das Natron wieder zu gewinnen, vor der Schmelzung Schwefeleisen zugesetzt. Dadurch entsteht eine Doppelverbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium, welche den Hauptbestandtheil der Schlacke bildet. Letztere wird dann mit Kohlensäure behandelt, worauf die zerfallene Schlacke mit Wasser ausgelaugt und aus der Lauge durch Eindampfen Natriumcarbonat oder Aetznatron gewonnen werden kann.

Zur Gewinnung von Silber aus Erzen und Hüttenprodukten werden diese nach G. Thomson (Engl. P. 1887 Nr. 285) geröstet, mit Schwefelsäure, dann mit Kochsalzlösung behandelt, um das gebildete Silbersulfat in Chlorid überzuführen.

Der Stetefeldt'sche Röstofen (J. 1886. 200) soll Vorzüge vor dem Drehofen haben (J. 1887. 419)[2]).

Die Entsilberung der sog. Speise, welche sich beim Schmelzen der Eureka-Erze bildet, gelingt nach Th. Rickard[3]) durch das Davies'sche Verfahren. Speise, welche bei der Verarbeitung der Erze der Ruby-Grube zurückblieb, hatte folgende Zusammensetzung:

Arsen	32,95
Antimon	0,13
Molybdän	2,31
Schwefel	3,34
Blei	2,18
Kupfer	1,06
Eisen	57,02
Zink	0,07
Kalk	0,34
Kieselsäure	0,23
Silber und Gold	0,029

Zur Ausführung des Verfahrens werden gleiche Theile Speise und kieselsäurereiche Erze auf einem offenen Herde geschmolzen und vermittels einer eisernen Rinne in die Drehbirne gelassen. Diese ist cylindrisch, aus etwa 0,65 Centim. dickem Tafeleisen hergestellt und innen mit einer 6 bis 7 Centim. dicken Schicht von feuerfesten Steinen ausgefüttert. Nachdem etwa 50 Kilogrm. Speise eingeflossen sind, werden 20 bis 25 Proc. geschmolzenes Blei zugefügt, und wird dann durch eine Düse Luft eingepresst. Die Masse kommt in starke Bewegung, dichte Dämpfe von Arsenigsäure werden ausgestossen und blaue Flammen

1) Engin. Min. Journ. 45 S. 181.
2) Stetefeldt: Lixiviation of Silver Ores. 1888.
3) Engin. Min. Journ. 45 S. 474; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *494.

erscheinen. Je nach der dichten oder flüssigeren Beschaffenheit der Post muss die Luft längere oder kürzere Zeit wirken, bei normaler Mischung genügen einige Minuten. Aus dem Converter wird die Masse in Behälter gelassen, welche den gewöhnlichen Schlackenwagen gleichen und mit Sand ausgestrichen sind. Das Blei, welches nun die edlen Metalle enthält, sinkt zu Boden und bleibt eine Zeit lang flüssig, während der Rest schnell erkaltet und fest wird. Durch eine Oeffnung in dem Boden des Behälters wird das Blei abgezogen und später mit Hülfe des Zinkverfahrens von Parkes entsilbert.

Silberverluste. W. M. Hutchings[1]) entnahm der Seite eines Abtreibofens Steine von einer Stelle, wo während der Arbeit Rothglut geherrscht hatte, welche nicht stark genug gewesen war, die Oberfläche derselben zu schmelzen. Von den Steinen wurden, nachdem sie von anhängenden Unreinigkeiten befreit waren, Schichten von 3 — 4 — 5 und 10 Millim. Dicke abgekratzt und untersucht. Dieselben enthielten 0,225 — 0,032 — 0,003 und 0,001 Proc. Silber nebst 1,5 und 0,25 Proc. Blei. Steine eines zweiten Ofens ergaben in gleicher Weise behandelt 0,23 und 1,25 Proc. Silber. — War die Oberfläche der Steine geschmolzen, so enthielt nur die Glasur etwas Silber, während der übrige Theil der Steine silberfrei war. Je weiter die Steine von der Feuerung entfernt sind, je weniger Silber enthalten dieselben. — Beim Abtreiben einer Legirung von Silber und Kupfer wurden über 6 Proc. Silber in den Steinen aufgefunden, während der Kupfergehalt nur ganz gering war. Die Steine waren aussen durch Kupferoxyd schwarz gefärbt, im Innern waren sie grün, aber in keiner Weise sonst verändert. Hutchings meint, dass der grösste Theil des gefundenen Silbers, wenn nicht alles, sich während des Treibprocesses verflüchtigt hat und in Berührung mit den Steinen oxydirt worden ist. Das Silberoxyd verbindet sich wahrscheinlich mit den Silicaten oder der freien Kieselsäure der Steine und dringt so allmählich in das Innere der Steine ein.

Die Amalgamation der Silbererze in Tinas zu Oruro in Bolivia beschreibt A. Webner[2]).

Die Pfannenamalgamation hat nach J. L. Kleinschmidt[3]) in Colorado fast ganz aufgehört. In Georgtown liegen 12 grosse Brückner'sche Rösttrommeln kalt.

Das Russel'sche Verfahren der Laugerei von Silbererzen mit unterschwefligsaurem Kupfer soll sich wesentlich günstiger stellen als die Amalgamation[4]).

Die Probirverfahren für das Russel'sche Verfahren bespricht E. Daggett[5]). Bei den Ansiedeproben (Nr. 1 u. 2) wurde das Probirgut mit 15 Grm. Kornblei gemengt und 40 Grm. Kornblei über

1) Engin. Min. Journ. 44 S. 396.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 241.
3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 353.
4) Lixiviation of Silver-Ores whith Hyposulphite Solutions (New-York 1888).
5) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 358.

dem Gemenge ausgebreitet. Bei Probe Nr. 4 wurden die Sulfide mit Salpetersäure behandelt, filtrirt, aus dem Filtrat das Silber als Chlorsilber ausgefällt und dieses mit dem Filterinhalt nach dem Trocknen probirt. Zur Bestimmung des Kapellenzuges schlug man die gepulverten Kapellen durch ein Sieb mit 30 Maschen, schmolz mit 30 Grm. Boraxglas, 30 Grm. Glätte und 30 Grm. Soda bei einer Salzdecke in langsam steigender Temperatur und schüttete, wenn die Masse überzusteigen drohte, 20 bis 25 Grm. Salz hinzu. Die Schlacken, gepulvert und durch ein Sieb mit 20 Maschinen geschlagen, wurden wie Nr. 4 beschickt. Das Gewicht für das Probirgut ist die Probirtonne = 29,166 Grm. Die Probirresultate waren folgende:

	Eingewogenes Probirgut	Glätte	Soda	Borax	Cyankalium	Kohlenpulver	Kornblei	Uncorrigirter Probirwerth	Silber in Schlacken	Silber in der Kapelle	Silber in Schlacke u. Kapelle	Corrigirter Probirwerth
	Probirton.	g	g	g	g	g	g		Proc.	Proc.	Proc.	
1. Ansiedeprobe . . .	0,1	—	—	5	—	—	55	11595	0,28	1,04	1,32	11750
2. „ . . .	0,05	—	—	5	—	—	55	11440	0,38	0,48	0,86	11538
4. Tiegelprobe mit Nagel	0,20	22	12,5	—	—	0,7	—	11482	0,14	0,31	0,45	11533
9. „ ohne „	0,05	15	—	—	25	—	—	11399	0,13	0,12	0,25	11427
3. „ mit „	0,1	22	12,5	—	—	0,7	—	11272	0,27	1,09	1,36	11425
5. „ ohne „	0,20	88	11	—	—	—	—	11375	0,10	0,08	0,18	11395
8. „ „ „	0,05	77	5,5	—	—	0,6	—	11252	0,09	0,12	0,21	11275
6. „ „ „	0,20	25	—	—	25	—	—	11092	0,20	0,19	0,39	1113[illegible]

Somit zeigt die Ansiedeprobe 1 mit 0,1 Probirtonne den höchsten uncorrigirten und corrigirten Silbergehalt (Unzen auf die Tonne), aber mit Ausnahme von Nr. 3 ist dabei das meiste Silber (1,32 Proc.) in Schlacke und Kapelle geführt. Nr. 5 und 8, welche die meiste Glätte enthalten, haben die geringste Menge Silber in Schlacke und Kapelle. Nr. 6 und 9 mit Cyankalium haben etwas mehr Silber (0,32 Proc.) in Schlacke und Kapelle. Nr. 3 ist eine gewöhnliche Tiegelprobe mit einem Nagel und nur 22 Grm. Glätte. Schlacke und Kapelle enthalten das meiste Silber (1,36 Proc.) von allen Proben. — Bei Proben für Sulfide mit Gold erhält man durch vorherige Behandlung des Probirgutes mit Salpetersäure und Probiren des Rückstandes auf trockenem Wege den Goldgehalt genauer, als ohne diese Behandlung, welche in folgender Weise geschieht: In einem bedeckten Becherglas von 600 bis 800 Kubikcentim. Inhalt werden 1 bis 3 Probirtonnen Probirgut nach und nach in Portionen von 6 bis 8 Kubikcentim. mit zusammen 200 Kubikcentim. Salpetersäure auf dem Sandbade erwärmt, die Masse mit etwa 400 Kubikcentim. heissem Wasser verdünnt, eine Stunde stehen gelassen, filtrirt, getrocknet, das Filter verbrannt und der Rückstand auf trockenem Wege probirt.

Um die zum Auslaugen von Silbererzen bestimmten Hypo-

sulfitlösungen wieder verwendbar zu machen, sollen sie nach R. D. Clark (Amer. P. Nr. 387 339) mit Natriumbicarbonat versetzt werden.

Bei dem elektrischen Silberraffinirungsverfahren von Moebius wird nach C. De Kalb[1]) das zu reinigende Silber in 1,5 Centim. dicken und etwa 90 Quadratcentim. grossen Platten als Anoden in 1proc. Salpetersäure eingehängt. Diese Platten sind mit Musselinbeuteln umgeben; als Kathoden dienen ebenfalls Silberplatten. Das Silber und Kupfer geht in Lösung, während Gold, Platin und Blei (letzteres als Hyperoxyd) durch die Beutel zurückgehalten werden. Das Kupfer bleibt in Lösung, das aufgelöste Silber wird auf der Kathode abgesetzt. Eine Bürste reinigt von Zeit zu Zeit die Kathode und verhindert ein Festsetzen des Niederschlages, welcher aus dem Behälter entfernt wird. Das so gereinigte Silber soll 999 bis 999,5 fein sein. Im Grossen wird das Verfahren von der Pennsylvania Lead Company mit Erfolg ausgeführt. Dieselbe lässt täglich etwa 600 Kilogrm. Silberstangen affiniren mit bedeutend weniger Kosten, als dies bisher nach irgend einem anderen Verfahren möglich war. (Vgl. J. 1884. 1326.)

Zur Herstellung von gediegenem Silber, sogen. Haarsilber, bringt Opificius[2]) in ein schwer schmelzbares Glasrohr ein Porzellanschiffchen mit reinem Schwefelsilber in Pulverform. Nachdem das Rohr in geeigneter Weise befestigt worden, erhitzt man es mässig vermittels eines Gasbrenners und leitet reines Wasserstoffgas hindurch. Schon nach wenig Minuten schiessen aus dem Schwefelsilber eine Masse feiner Härchen von metallischem Silber in die Höhe, und der Geruch nach Schwefelwasserstoff wird an der Austrittsöffnung der Röhre bemerkbar. Wird das austretende Gas in eine Lösung geleitet, aus der Schwefelwasserstoff Schwefelmetalle abscheidet, so tritt diese Reaction sofort ein. Bei längerer Fortsetzung des Versuches wird die ganze angewandte Menge Schwefelsilber reducirt unter Bildung eines dichten Waldes von centimeterlangen Fäden metallischen Silbers. Kommt Schwefelsilber in Form von Stücken zur Anwendung, so dauert es etwas länger, bis metallisches Silber auswächst. Dagegen sind die Auswüchse bei richtiger Leitung des Versuches nun nicht mehr dünne Härchen, sondern starke Fäden von Millimeter-Stärke.

Schmelzofen. Eine Abänderung des Reichhelm'schen Gasschmelzofens für Gold und Silber geben Torrey & Eaton[3]). Leider ist von dem Ofen nur die äussere Ansicht gegeben, so dass die Einrichtung des Brenners nicht ersichtlich ist.

Bei der Bestimmung des Silbergehaltes in Silber-Kupferlegirungen ist nach H. Rössler[4]) die Entmischung (Liquation) derselben zu berücksichtigen, welche nur bei der Legirung von 718 Th. Silber

1) Engin. Min. Journ. 45 S. 452.
2) Chemikerztg. 1888 S. 649.
3) Engin. Min. Journ. 44 S. *412.
4) Dingl. 267 S. 570.

und 282 Th. Kupfer nicht eintritt. Bei einem Gehalt von 800, der ja jetzt für die deutsche Silberwaarenindustrie vorzugsweise wichtig ist, wird also der Durchschnittsgehalt eines Barrens, Zaines oder einer Stange immer etwas höher sein, als die Aushiebproben zeigen, was sich beim Umschmelzen und Tiegelprobennehmen jedesmal herausstellen muss. Bei den bei den Silberarbeiten am meisten vorkommenden Grössenverhältnissen ist die grösste Differenz 3 bis 4 Tausendtheile. Ganz besonders lehrreich sind die Resultate einer grossen Reihe von Untersuchungen, welche in jüngster Zeit von der Berliner Münze an Münzzainen und Münzen aus dem Verkehr aller Länder ausgeführt worden sind. Münzzaine, d. h. lange dünne Platten vom Gehalt 833 wurden auf ihrer ganzen Länge an den beiden Seiten, Kanten und in der Mitte der Fläche ausgehauen. Dabei zeigten sich die Gehalte in der Mitte 835 bis 836, an den Kanten 830 bis 831. Der berechnete Durchschnitt kam genau auf 833 wie die Tiegelprobe. Ebenso waren die Gehalte, welche von den verschiedenen Stellen je eines Münzstückes französischen, englischen und deutschen Ursprunges gefunden wurden, verschieden, und zwar waren immer die Aushiebe aus der Mitte höher, die vom Rande zum Theil höher, zum Theil geringer als der Durchschnitt. Die grössten Differenzen betrugen 6 Tausendtheile in ein und demselben Münzstücke.

Die Genauigkeit bei Silberproben untersuchte H. Rössler[1]). Vier Probirer fanden in einem Erz, welches thatsächlich 62,1 Grm. Silber in 1 Hektokilogrm. enthielt:

1. Probirer	60,6	Grm.	entspr.	2,5	Proc.	Verluste
2. „	60,1	„	„	3,3	„	„
3. „	58,5	„	„	5,8	„	„
4. „	57,9	„	„	6,7	„	„

Im 1. Falle wurde angesotten und dann abgetrieben, im 2. ebenso, aber unter Anwendung von mehr Blei. Im 3. Fall wurde, ebenso wie im 4., im Tiegel geschmolzen und dann abgetrieben, aber bei diesem wurde heisser getrieben wie bei jenem. 1. und 3. geben die Verluste, welche mit der jedesmalig angewandten Methode verknüpft sind, 2. und 3. ausserdem noch diejenigen, welche durch fehlerhafte Behandlung hervorgerufen worden sind. — Diese Resultate stimmen mit denen von A. Görz (J. 1887. 418); er fand, dass Gekrätze im Allgemeinen höhere Gehalte mit der Ansiedeprobe als mit der Tiegelschmelzprobe ergaben, und dass deshalb die erstere vorzuziehen ist, wenn nicht besondere Umstände, wie das Vorhandensein von Kohle oder sehr niedere Gehalte des Materials die Tiegelschmelzprobe verlangen. — Der Hauptsilberverlust, der beim Abtreiben, entsteht ebensowohl durch Einschlucken in die Kapelle als durch Verflüchtigung und nimmt natürlich zu mit der Menge des angewandten Bleies und auch mit der Höhe des Hitzgrades bei der Operation. In gebrauchten Kapellen wurde gefunden: In 100 Grm. von silberreichen Proben 43 Milligrm. Silber, entsprechend 0,5 Proc. vom

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 567.

Inhalt. In 100 Grm. von silberärmeren Proben 2 Milligrm. Silber, entsprechend 1,5 Proc. vom Inhalt. Der Flugstaub, welcher sich in dem Abzugsrohr eines Gasmuffelprobirofens abgesetzt hatte, ergab: In 100 Grm. 580 Milligrm. Silber. — Die folgende Tabelle (S. 350) enthält nun die Durchschnittsresultate einer grösseren Menge von angestellten synthetischen Proben und gibt ein übersichtliches Bild von den Verlusten, welche man mit den üblichen Probirverfahren bei den verschiedenartigen Materialien annehmen muss. Alle Arbeiten sind mit grösster Sorgfalt ausgeführt, um die Silberverluste möglichst gering zu halten; insbesondere ist immer möglichst kühl abgetrieben worden. Es muss dabei noch bemerkt werden, dass eigentlich alle Verluste noch grösser sind als sie erscheinen, denn die Silberkörner, welche man auswiegt, bestehen keineswegs aus ganz reinem Silber, sondern enthalten immer noch einige Tausendtheile Blei, manchmal auch Kupfer und Wismuth. Man braucht, um sich davon zu überzeugen, nur einige Gramm von solchen Körnern in wenig Salpetersäure aufzulösen, die Lösung erkalten zu lassen und mit Ammoniak zu übersättigen, wobei ein weisser Niederschlag von Blei und Wismuth und zuweilen eine blaue Färbung entsteht. Um diesen Rückhalt von unedlen Metallen in den Probekörnern erscheint der Silberverlust noch kleiner als er in Wirklichkeit ist.

Von rohen Silberbarren wurden nach F. C. Blake[1]) 3 Proben entnommen, nahe der Oberfläche A, nahe dem Boden B und von den Seiten C.

		I	II
Silbergehalt:	B mehr wie A	1,12 Proc.	1,60 Proc.
"	C " " A	0,94 "	1,48 "
Kupfergehalt:	B weniger " A	2,60 "	2,70 "
"	C " " A	3,20 "	3,30 "

Weitere Proben bestätigten, dass die Seitenproben weniger Silber enthielten.

Zur quantitativen Bestimmung des Silbers mittels des Mikroskops ist nach J. St. Curtis[2]) zunächst die Herstellung eines Silberkornes von möglichst kugelförmiger Gestalt erforderlich. Nachdem in der Muffel die Bleikönige bis zur Grösse von Schrot Nr. 7 abgetrieben sind, lässt man die Kapellen abkühlen, nimmt die Bleikönige mit Hülfe kleiner Zangen heraus und reinigt sie sorgfältig auf einem polirten Stahlamboss. Man bringt sie dann auf eine der Löthrohrkapellen, welche, aus feinster geschlämmter Knochenasche hergestellt, aus flachen eisernen Ringen von 25 Millim. Durchmesser und 4 Millim. Höhe bestehen, in welche die Knochenasche mittels des Stampfers eingeschlagen ist. Diese Ringe sind aus Gasröhren geschnitten und nachher an der inneren Seite abgedreht. Der Kapellenhalter ist dem Plattner'schen

1) Journ. of Anal. Chem. 1888 S. 71; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 195.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 3; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *418.

Material	Gehalt	Silber abgewogen	Blei abgewogen	Bleimenge	Silberverlust in Procenten vom Inhalt	
Silberhaltiges Kupfer	150 in 100 Kilogrm.	15 Milligrm. mit 10 Grm. Kupfer	200 Grm.	12000fache	8,3	Abtreiben
„	2000 „ „	200 „ „ 10 „ „	160 „	800 „	4,5	
Silberblei	150 „ „	150 Milligrm.	100 „	600 „	2,5	
„	300 „ „	150 „	50 „	300 „	2,2	
„	700 „ „	150 „	20 „	120 „	2,0	
Reichblei	1500 „ „	150 „	10 „	60 „	1,6	
„	3000 „ „	150 „	5 „	30 „	0,9	
„	15000 „ „	150 „	1 „	6 „	0,4	
Bleierz	50 „ „	2½ Milligrm. in 5 Grm. 20mal	40 „	16000 „	3,5	Ansieden und Abtreiben
„	100 „ „	5 „ „ 5 „ 10mal	40 „	8000 „	2,8	
„	500 „ „	25 „ „ 5 „ 4mal	40 „	1600 „	2,3	
Silbererz, Gekrätz, Schwefelsilber u. s. w.	1600 „ „	40 Milligrm. in 2,5 Grm.	40 „	1000 „	2,8	
„	4000 „ „	100 „ „ 2,5 „	40 „	400 „	1,9	
„	10000 „ „	250 „ „ 2,5 „	40 „	160 „	1,6	
„	20000 „ „	500 „ „ 2,5 „	40 „	80 „	1,3	
„	60000 „ „	1500 „ „ 2,5 „	40 „	27 „	0,8	
Bleierz	50 „ „	12½ „ „ 25 „	25 „	2000 „	5,3	Tiegelschmelzen u. Abtreiben
„	100 „ „	25 „ „ 25 „	25 „	1000 „	4,0	
„	500 „ „	125 „ „ 25 „	25 „	200 „	3,1	
Gekrätz	700 „ „	175 „ „ 25 „	25 „	150 „	3,5	
„	2000 „ „	500 „ „ 25 „	25 „	50 „	2,7	

Halter nachgebildet, nur dass der obere Theil in einer Tülle des Fusses drehbar gemacht ist. Da man bei dem mechanischen Löthrohr beide Hände frei hat, so kann man auf diese Weise sehr bequem und genau arbeiten. Das Löthrohr ist für eine gleichmässige Flamme von richtiger Hitze einzustellen; man hält den Halter in der Linken fest und dreht mit der Rechten das Obertheil, wie es der Gang des Abtreibens erfordert. Sind die Silberkörner nicht hinreichend rund, so werden sie abermals in der Spitze der Löthrohrflamme geschmolzen. Das Ende des Abtreibens hat mit grosser Sorgfalt zu geschehen, um das Silber nicht zu überhitzen und dadurch zu verflüchtigen. — Aus dem genau gemessenen Durchmesser der Silberkugel berechnet man deren Gewicht.

Zur Bestimmung der Edelmetalle in Cyankaliumlösungen wird nach L. Opificius[1]) zu einer abgemessenen oder abgewogenen Menge der zu untersuchenden Flüssigkeiten Salzsäure im Ueberschuss gegeben, um die Cyanverbindungen zu zerstören. Hierauf wird etwas erwärmt und dann etwas Schwefelsäure zugesetzt. Letzteres hat den Zweck, um das gebildete Chlorsilber bei der nun folgenden Reduction mit Zink in der gebildeten Chlorzinklösung nicht der Reduction zu entziehen. Ohne Zusatz von Schwefelsäure könnten sonst allerdings Verluste entstehen. Nach dem Zufügen von metallischem Zink beginnt sofort die Reduction der Edelmetalle, und es ist leicht zu beobachten, wenn sie vollständig beendet ist. Da ja die meisten solcher Flüssigkeiten, namentlich wenn sie schon zur Vergoldung oder Versilberung gedient haben, auch kupferhaltig sind, so wird natürlich das Kupfer auch reducirt. Das bietet aber gerade einen ziemlich sicheren Anhalt für die vollständige Reduction der Edelmetalle aus ihren Verbindungen. Solange nämlich letztere noch nicht vollständig vollzogen, scheidet sich kein Kupfer aus, und erst wenn die Silber- und Goldverbindungen völlig zerlegt sind, überziehen sich diese Metalle mit Kupfer. Ist dieser Punkt eingetreten, so kann man sicher sein, dass nun alles Gold oder Silber als Metall vorhanden. Hierauf bringt man die dichten Niederschläge auf ein kleines Filter und wäscht aus. Das Auswaschen geht sehr rasch von Statten. Nach einigem Abtrocknen werden die Filter sammt Inhalt auf die Kapelle gegeben und mit der entsprechenden Menge Blei abgetrieben. Hat man nur Silber, so ist mit dem Wiegen des Metallkornes die Analyse beendet. War auch Gold vorhanden, so ist dieses mit der Salpetersäurescheidung auf bekannte Weise zu ermitteln.

Probirverfahren in Leadville. Nach Guyard[2]) wird bei Silberproben meist die Ansiedeprobe ausgeführt und nur auf einigen Hütten die Tiegelprobe. Behufs des Ansiedens wägt man $^1/_{10}$ A. T.[3]) (vgl. S. 346) Erz drei Mal ein, mengt die Probe mit der zehn-

---

1) Chemikerztg. 1888 S. 525.

2) Guyard: Argentiferous Lead Smelting at Leadville 1888 S. 632.

3) 1 Probirtonne oder Assayaton (A. T.) = 29,166 Gramm; vgl. Berg- und hüttenm. Ztg. 1888 S. 313.

fachen Menge Kornblei, fügt etwas Borax hinzu und wägt demnächst die Silberkörner bis auf $^1/_{10}$ Milligrm. aus, wo dann jeder dieser Theile einer Unze in der Tonne entspricht. — Schlacken werden in Mengen von 1 A. T. der Tiegelprobe unterworfen. Bei dieser mengt man $^1/_2$ A. T. Erz mit 1 A. T. Glätte, $^1/_2$ A. T. doppelt kohlensaurem Natron, $^1/_4$ A. T. Borax und $^1/_{10}$ A. T. Weinstein mit oder ohne einen eisernen Nagel bei einer Borax- oder Salzdecke. — Werkbleiproben werden gewöhnlich von einer Wagenladung (10 Tonnen = 400 Barren) angefertigt, indem man von jedem Barren eine Ober- und Unterprobe nimmt, sämmtliche Proben in einem Graphittiegel unter Kohlenstaub einschmilzt, Kohle und Gekrätz wegnimmt, gut umrührt und in einen Einguss zu einem 2,5 Centim. dicken Zain ausgiesst, von welchem mit Meissel und Hammer von beiden Seiten vier Proben genommen werden. Man wägt von jeder Probe $^1/_2$ A. T. ein und treibt ab. — Die Silberkörner werden zur Goldprobe in gewöhnlicher Weise mit Salpetersäure geschieden. — Zur Bleiprobe werden 5 Grm. Erz oder Schlacken mit 15 Grm. Fluss, bestehend aus 1 Borax, 4 doppelt kohlensaurem Natron, 1 Weinstein und $^1/_2$ Mehl, gemischt und mit oder ohne Hinzufügen von einem Nagel im Muffel- oder Tiegelofen geschmolzen, die Schmelze in einen Einguss gegossen und der Bleikönig nach Entfernung der Schlacke in Grm. und dessen Bruchtheilen ausgewogen; das Gewicht mit 20 multiplicirt, gibt die Procente. — Zur Bestimmung der Gangart behandelt man das Erz mit Salzsäure oder Königswasser, filtrirt den Rückstand ab, wäscht aus, glüht und wägt; auch dampft man wohl die Lösung vorher ab, um die Kieselsäure unlöslich zu machen.

Gold.

Den Goldbergbau auf der Goldkuppe bei Freiwaldau, Schlesien, bespricht A. Ivan[1]).

Der Goldbergbau in den Tauern wird nach F. C. v. Beust[2]) wieder aufgenommen.

Die Goldgewinnung im Ural geschieht nach G. v. Döpp[3]) durch einfaches Waschen des Goldsandes.

Auf den Trümmern der Hauptstadt des alten Mediens, Ekbatana, ungefähr 4 Kilom. von dem Berge Elvend entfernt, erhebt sich heute der Ort Hamadan. Schon seit langer Zeit werden daselbst Nachgrabungen zum Zwecke der Goldgewinnung vorgenommen, und sind dieselben, wie der persische Leibarzt Polak[4]) berichtet, sehr ergiebig.

Das Goldvorkommen in Corea beschreibt C. Illing[5]).

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 68.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 615.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 763.
4) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 447.
5) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1889 S. 1.

Den siebenbürger Goldbergbau bespricht F. v. Stach[1]).

Die alten bosnischen Goldbergbaue werden besprochen[2]).

Die Goldgewinnung in Ostasien beschreibt J. Straka[3]); Sibirien liefert jährlich etwa 25 000 Kilogrm. Seifengold.

Goldvorkommen und Gewinnung beschreibt auch Görz[4]).

Die Rauriser Goldbergwerke im Pinzgau beschreibt Tiemann[5]). Der durch Pochen erhaltene Schlieg enthält:

Schwefel	37,7 Proc.
Eisen	37,8
Kupfer	0,35
Silber	0,038
Gold	0,028
Rückstand	11,500

Die Goldgewinnung in ungarischen Hütten geschieht nach Schnabel[6]) theils durch Amalgamation; das Designolle'sche Verfahren hat sich nicht bewährt. In Fernezely wird jetzt die Verbleiung angewandt, welche nach Erfahrungen in Schemnitz bei Erzen mit 100 Grm. güldischem Silber in 100 Kilogrm. ebenso vortheilhaft ist wie die Amalgamation, bei geringerem Silbergehalt letztere aber vortheilhafter, und zwar am vortheilhaftesten bei Erzen mit 50 Grm. Silber in 100 Kilogrm. Erz. Bei der Verbleiung werden die kiesigen Erze, mit Ausnahme der goldreichsten Kiese, in Schlieg- und Stufferzform gemeinschaftlich in Haufen geröstet, das Röstgut wird mit quarzigen Silbererzen oder reinem Quarz und Kalkstein in 8 Meter hohen 2- und 4förmigen Rundöfen auf Rohstein verschmolzen, dieser geröstet und mit in Fortschaufelungsöfen gerösteten Bleierzen, bleiischen Produkten, in Plattenöfen vorgerösteten Kiesschliegen (Goldschliegen) und reichen quarzigen Erzen durch Reichverbleiung auf Werkblei mit 300 bis 700 Grm. güldischem Silber in 100 Kilogrm. und Reichverbleiungsstein mit 80 Grm. Silber in 100 Kilogrm., 10 bis 12 Proc. Blei und 1 Proc. Kupfer verschmolzen. Das gesaigerte Werkblei kommt zur Zinkentsilberung oder Abtreibarbeit, zu letzterer, wenn mit über 350 Grm. Silber; die Zinksilberbleilegirung wird gesaigert und dann abgetrieben und der zinkhaltige Abstrich in die Steinarbeit gegeben, wobei unter Silberverlusten das Zink verloren geht, weshalb Destillation eingeführt werden soll; die Entzinkung des entsilberten Bleies geschieht durch ein Gemenge von Bleisulfat und Kochsalz, das Antimon entfernt man dann durch Polen. Der Reichverbleiungslech wird geröstet mit bleiischen kupferhaltigen Vorschlägen im Schachtofen auf Werkblei und zweiten Verbleiungsstein,

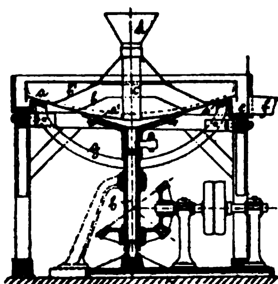
1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 157; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 263.
2) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 329.
3) Vereinsmitth.; Beil. z. Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 38.
4) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. Sitzungsber. 1888 S. 45.
5) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 498.
6) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1888 S. 122.

dann letzterer nach der Röstung mit bleiischen Vorschlägen und Kupfererzen auf 1. Entsilberungsstein durchgesetzt, dann letzterer nach der Röstung mit bleiischen Vorschlägen auf Werkblei und Kupferstein mit 30 bis 40 Proc. Kupfer und 2 bis 3 Proc. Blei. Dieser wird nach 12 bis 13maliger Röstung auf Schwarzkupfer mit 8 bis 10 Grm. Güldischsilber in 100 Kilogrm. (0,008 bis 0,010 Proc.) verschmolzen, welches ohne Silbergewinnung zu Felsöbanya gar gemacht wird. Das beim Abtreiben erfolgende Blicksilber wird zu Nagybanya in Graphittiegeln umgeschmolzen und in der Münze zu Kremnitz mittels Schwefelsäure geschieden. — Trotz vieler Vorschläge ist es noch nicht gelungen, den umständlichen Verbleiungsprocess durch einen vortheilhafteren zu ersetzen. Im J. 1886 wurden zu Fernezely 69 356 Hektokilogrm. Erze auf 230 Kilogrm. Feingold (im Blicksilber), 3375 Kilogrm. Feinsilber (im Blicksilber), 1329 Hektokilogrm. Handelsglätte, 5500 Hektokilogrm. Weichblei und 80 bis 100 Hektokilogrm. Kupfer verarbeitet.

Die Verarbeitung von Golderzen durch Amalgamation in San Miguel, Mexico, beschreibt K. Barth[1]).

Bei der Amalgamirvorrichtung von A. Vogelmann (D. R. P. Nr. 43 473) ist die auf der Welle *b* (Fig. 107) befestigte und durch diese in Umdrehung versetzte kegelförmige Pfanne *a* am Boden mit Quecksilber bedeckt, und zwar bis zu einer Höhe von einigen Centimetern über der durchlochten Platte *a*¹. Durch das mit dem Trichter *d* versehene Rohr *c* wird die Quarztrübe eingegossen, welche sich, um durch die Löcher der Platte *a*¹ zu gelangen, beim Durchdringen der Quecksilberschicht in feine Ströme zertheilen muss. Bei der Drehung der Pfannen breitet sich infolge der Fliehkraft das Quecksilber nach dem Umfange hin aus und bedeckt den Boden mit einer dünnen Schicht, so dass infolge der grossen Oberfläche des Quecksilbers und der stetigen Bewegung die Amalgamation wesentlich befördert wird. Die Quarztrübe, welche nach dem Durchtreten durch *a* gleichfalls das Bestreben hat, nach dem Umfang der Pfanne zu gelangen, erhält in den Blechkegeln *b* und *b*¹ ein Hinderniss, damit beim Hindurchzwängen durch die Spalten jener Kegel eine innige Berührung mit dem Quecksilber stattfindet, bevor die Trübe über den Rand von *a* nach Rinne *e* und Rohr *f* gelangt. Um das sogen. Krankwerden des Quecksilbers zu vermeiden, werden fortwährend elektrische Ströme durch die Quecksilberschicht geleitet. Diese können von der Vorrichtnng selbst erzeugt werden unter Ausnutzung der

Fig. 107.



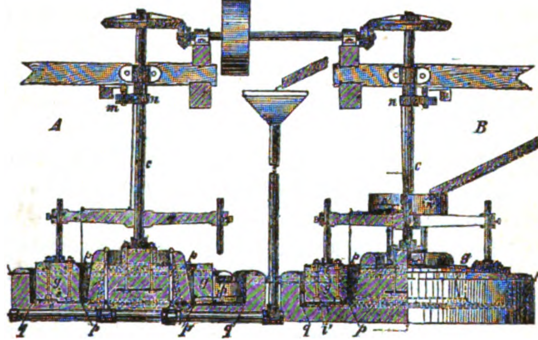
1) Transact. Amer. Inst. Mining Engineers; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. *239.

Pfannendrehung mit Hilfe von Hufeisenmagneten *g* und des Kupferringes *s* der Pfanne.

Krohn (D. R. P. Nr. 43 118) verbindet den Amalgamirapparat mit einem Rührwerk.

Bei den Amalgamatoren von S. Th. Dahl (D. R. P. Nr. 44 122) ist statt der üblichen ganzen Kreisfläche nur ein ringförmiger Behälter *h* (Fig. 108) für das Quecksilber und ein in dem Behälter kreisender Ringkörper *g* angeordnet. Das im Wasser vertheilte Erz wird der inneren Kante des Behälters *h* zugeführt, also an diejenige Stelle gebracht, wo die Amalgamation ihren Anfang nimmt. In den Apparat *A* wird die Masse unter Druck, in *B* ohne Druck eingeführt. Bei dem ersteren Apparat erfolgt die Zuführung der Masse durch Rohre, bei *B* durch den Behälter *w*, Rohr *x* und eine Ueberlaufrinne. Auf der unteren Fläche des Ringes *g* sind ein oder mehrere Absätze *i* angebracht, wobei der Boden des Behälters *h* mit entsprechenden Absätzen i^1 versehen sein kann, um zu erreichen, dass die Masse, wenn unter Druck zugeführt, durch eine oder mehrere Quecksilbersäulen gehen muss. Der Unterbau des Apparates besteht aus cementirtem Mauerwerke, dessen mittlerer Theil das Fundament der den Ringkörper *g* tragenden Welle *c* bildet, und in welchem ringförmige Vertiefungen angebracht sind. — Ein elektrischer Strom wird durch eine Bürste *m* auf einen kupfernen Ring *n* geleitet, welcher isolirt auf der Welle *c* befestigt ist. Von hier aus geht der Strom durch einen Leitungsdraht *o* nach einem am inneren unteren Rand des Ringes *g* angeordneten kupfernen Ringe *p*. Darauf geht derselbe durch das in der Rinne *h* befindliche Quecksilber und wird durch einen am unteren äusseren Rand der Rinne *h* angeordneten Ring *q* und einem mit demselben verbundenen Leitungsdraht zur Dynamomaschine zurückgeführt. Der elektrische Strom soll bewirken, dass das Quecksilber rein und immer zur Amalgamation geeignet bleibt.

Fig. 108.



Bei dem Amalgamirapparat von Rae[1]) soll ebenfalls Elektricität zu Hülfe genommen werden.

1) Engin. Min. Journ. 44 S. 114; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. *70.

Ueber die Verluste beim Rösten der Golderze hat B. Cristy[1]) umfassende Versuche ausgeführt.

Goldhaltiger Quarz wird nach G. Sweanor (Amer. P. Nr. 394 225) in eine, auf etwa 90° erwärmte Legirung aus 4 Th. Wismuth, 2 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 1 Th. Cadmium eingetragen; das Gold soll untersinken, die Gangart oben abgeschöpft werden.

Arme goldhaltige Erze von Toston in Montana werden nach Austin[2]) in Spuröfen zu Lech verschmolzen. Die abfallenden Schlacken enthalten 30 bis 48 Proc. Kieselsäure, 27 bis 50 Proc. Eisenoxydul, 5 bis 27 Proc. Kalk und 28 Grm. Silber in der Tonne.

Zur Gewinnung von Gold empfiehlt Burfeind[3]) das Erz mit Bromwasser auszuziehen; das Verfahren soll einfacher und ebensogut sein, als das mit Chlor.

Nach R. D. Clark (Amer. P. Nr. 387 492) werden die Erze mit Schwefeleisen bez. Kupferstein und mit Kochsalz gemischt, geröstet und in bekannter Weise ausgelaugt.

H. Munktell[4]) röstet die mit Kochsalz gemischten Erze, die entweichende Salzsäure wird in Kühlthürmen gewonnen. Aus dem Röstgute werden durch Auslaugen mit Wasser Silber-, Kupfer- und Eisensalze gelöst, aus dem Rückstande durch eine schwache Chlorkalklösung, welche mit Salzsäure angesäuert wird, das Gold; dasselbe wird aus der Lösung durch Eisenvitriol gefällt.

Goldgewinnung mittels Chlor unter Druck empfehlen J. C. Newbery und C. Th. J. Vautin (D. R. P. Nr. 43 232 und 44 913). Der erforderliche Druck von etwa 4 Atm. soll nach dem Einleiten des Chlores durch Pressluft erzeugt werden[5]).

Das kleinkörnige, goldhaltige Erz wird mittels Rührwerks *A* (Fig. 109) in die Lösekessel *B* (Fig. 109 u. 110) geleitet, welche langsam gedreht werden. Die eisernen Wandungen dieser Kessel sind auf der inneren Seite zum Schutze gegen die Einwirkung des Chlors mit Blei bekleidet. Es empfiehlt sich, das Bleihemd mit einem Futter aus Holz oder Steingut zu bedecken, um die Beschädigung desselben durch die in Bewegung gehaltene Füllung der Kessel zu verhüten. Zur Einführung des zu behandelnden Erzes dient ein Mannloch *D* und zur Einleitung des Chlorgases und der von der Pumpe *C* gelieferten Pressluft das Ventil *E*. — Ist die Auslaugung vollendet, so wird das in den Kesseln *B* noch enthaltene Gemenge von Gas und Luft nach einem mit Kalkwasser gefüllten Bottich *G* geleitet, um die Ansammlung schädlicher Gase im Arbeitsraum zu verhüten. Dann werden die Kessel *B* nach Oeffnung der Mannlöcher in die Filterbottiche *F* entleert. Hier

1) Engin. Min. Journ. 46 S. 195, 216, 260, 283, 304.
2) Transact. Amer. Inst. Min. Engin. 1888.
3) Engin. Mining Journ. 46 Nr. 4.
4) Jernkont. Annal. 1888 S. 127.
5) Vgl. auch Iron 30 S. 299; Engineering 44 S. 354; Engin. Mining Journ. 44 Nr. 18.

erfolgt die Scheidung der flüssigen Goldlösung von den erdigen Stoffen, indem die Filtrirung entweder in der Richtung nach unten (Fig. 111) oder in der Richtung nach oben (Fig. 112) geschieht. In beiden Fällen besteht das Filterbett *M* aus einem rostartig durchbrochenen

Fig. 109.

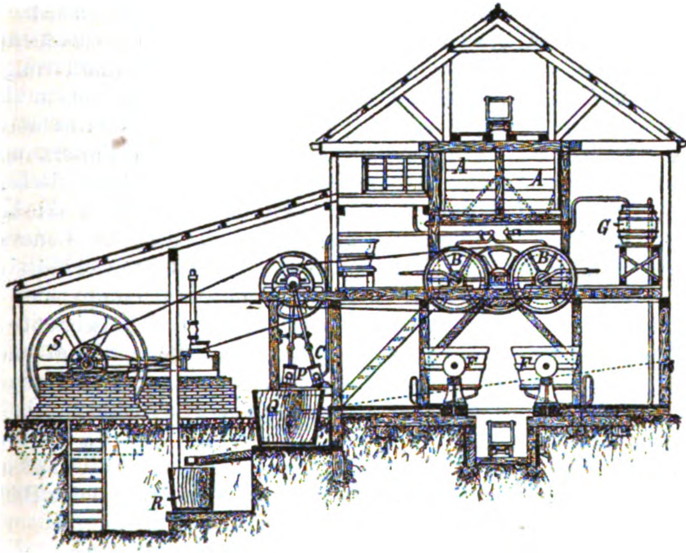


Fig. 110.

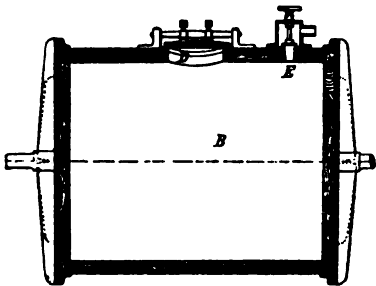


Fig. 111.

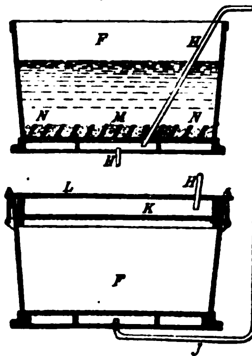


Fig. 112.

Holzboden, welcher mit Canevas oder einem Asbestgewebe bedeckt ist. Der Filterbottich nach Fig. 111 kann offen bleiben, derselbe nach Fig. 112 (Filtrirung nach oben) wird mit einem luftdicht schliessenden Deckel versehen; ersterer enthält das Filterbett *M* in seinem unteren

Theile, letzterer in seinem oberen Theile bei *K*. Zur Beschleunigung der Filtrirarbeit wird die Flüssigkeit unter Anwendung einer Saugepumpe durch das Filter gesaugt. Das Saugerohr *H* mündet bei Fig. 111 in den Raum zwischen Filterbett und Bottichboden und bei Fig. 112 in den Raum zwischen Filterbett und Bottichdeckel; bei Fig. 111 sind zwei Saugerohre *H* angegeben, die abwechselnd in Betrieb genommen werden können. — Um die Nutzwirkung des Filters zu erhöhen, wird die Füllung der Filterbottiche durch Wasser verdünnt. Geschieht die Filtrirung in der Richtung nach oben, so findet die Einführung des Wassers mittels eines Rohres *J* statt, welches in den an seinem oberen Theile mit Aussparungen versehenen Doppelboden des Filterbottiches einmündet. Ist die Filtrirung vollendet, so erfolgt die Entfernung des Rückstandes der Filter durch Umwenden derselben. Damit hierbei das Filterbett nicht in Unordnung geräth, sind über demselben schräg gestellte Holzleisten *M* (Fig. 111) angebracht, welche die Canevasbedeckung in ihrer richtigen Lage erhalten. Die filtrirte Goldflüssigkeit wird in eine Bütte *Q* geleitet, in welche ein Strahl Dampf oder Luft eingeführt wird, um freies Chlor, welches in der Flüssigkeit noch enthalten sein könnte, abzutreiben. Die Flüssigkeit gelangt endlich in die bei *R* angedeuteten Kohlenfilter, wo die Ausscheidung des metallischen Goldes und dessen Niederschlagung auf die Holzkohlenfüllung erfolgt: $4AuCl_3 + 3C + 6H_2O = 12HCl + 3CO_2 + 4Au$.

Die Reduction des Goldchlorides durch Holzkohle geschieht nach A. Görz[1]) nur durch chemische Wirkung unter Bildung von Kohlensäure, Salzsäure, Wasserstoff und Sauerstoff.

Um die Goldgewinnung auf nassem Wege unter Druck auszuführen, pumpt J. H. Pollock (Engl. P. 1887 Nr. 17495) in den Cylinder, welcher die Mischung von gepulvertem Erz, Chlorkalk und Säure enthält, Wasser bis zu einem Ueberdrucke von 6 bis 7 Atm. Der Cylinder wird dann eine Zeit lang in Umdrehung versetzt und die Mischung nach dem Entleeren wie gewöhnlich verarbeitet. In einem Cylinder von 1,2 Kubikm. Inhalt kann 1 Tonne Erz auf einmal ververarbeitet werden.

J. B. Hannay (Engl. P. 1886 Nr. 14061) setzt beim Auslaugen der Erze mit Chlorwasser etwas Cyankalium zu, um das vorzeitige Fällen des Goldes zu verhindern.

Ch. P. Bellows (Amer. P. Nr. 387036) erhitzt die goldhaltigen Erze mit einer Lösung von Chlornatrium und Aetznatron, durch welche ein elektrischer Strom geleitet wird.

Schwer aufschliessbare Gold und Silber haltige Erze werden nach A. Parkes (D. R. P. Nr. 45013) mit 15 bis 20 Proc. Aetzkalk und 5 Proc. Aetznatron zusammengeschmolzen. Das erhaltene Zwischenprodukt zerfällt an der Luft zu Pulver, welches nun in bekannter Weise mit Blei u. dgl. verschmolzen wird.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 63.

Zur Gewinnung von Gold und Silber aus widerspenstischen Erzen benutzt H. R. Lewis und C. B. Phillips (Engl. P. 1888 Nr. 421) einen gewöhnlichen Hochofen unter gleichzeitiger Gewinnung von Roheisen, Ferromangan, Chrom- oder Wolframeisen. Es ist wesentlich, der Beschickung eine genügende Menge Blei zuzusetzen, ein passendes Verhältniss zwischen Eisen und Mangan innezuhalten, ein geeignetes Flussmittel und die richtige Menge Brennstoff zu verwenden, so dass die Endprodukte aus gold- und silberhaltigem Blei, Ferromangan und einer leichtflüssigen Schlacke bestehen. Die Mischungsverhältnisse ändern sich mit der Zusammensetzung der Erze. Bei Gegenwart von Schwefel, Arsenik, Zink oder Antimon ist vorheriges Rösten erforderlich.

Das Verfahren zur Scheidung von Goldsilberlegirungen von B. Möbius (J. 1886. 203) wird in Chihuahua (Mexiko) und in Newyork mit Erfolg ausgeführt. Die Legirung wird in 1,3 Centim. dicke Platten gegossen, und in Mousselin gehüllt als Anode in das Salpetersäurebad eingetaucht; als Kathode dient ein Silberblech, auf welchem sich das Silber niederschlägt. Kupfer bleibt in Lösung, Gold und Platin bleiben ungelöst in dem Beutel zurück. Man verwendet für jeden Bottich einen Strom von 150 Ampères und 1 Volt. Das Verfahren ist namentlich für Legirungen aus 800 Silber und 100 Gold vortheilhaft [1]).

Zum Abrauchen des Quecksilbers bei der Feuervergoldung empfiehlt Ch. Ecker (*D. R. P. Nr. 43 211) eine mit einer Kühlvorrichtung verbundene drehbare Trommel.

Zur Untersuchung von Misspickel auf Gold setzt Bechevel [2]) das für die Quartation erforderliche Silber als Schwefelsilber zu, röstet dann das Erz und schmilzt 90 Grm. des Röstgutes mit 200 Grm. Glätte, 90 Grm. Soda, 90 Grm. Borax und 2 Th. Kohlenstaub.

Zur Trennung des Goldes und Platins von Arsen, Antimon und Zinn erhitzen L. de Koninck und A. Lecrenier [3]) die Schwefelverbindungen derselben im Salzsäurestrom, welcher durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Chlorammoniumstücke entwickelt wird. Antimon und Zinn verflüchtigen sich leicht als Chloride, während das Schwefelarsen als solches fortgetrieben wird. Der Rückstand wird zur Bestimmung von Gold und Platin weiter behandelt. Die flüchtigen Stoffe verdichten sich theilweise noch in der Röhre und der Rest in dem Condensationsgefäss, welches mit Salzsäure versetztes Wasser enthält. Man vereinigt die Theile und filtrirt das Gemisch. Arsen bleibt zurück, während sich Antimon und Zinn im Filtrate befinden. — Zur Ausführung des Verfahrens bringt man die Schwefel-

---

1) Engin. Mining Journ. 45 Nr. 25.
2) Annal. des mines 3 S. 534.
3) Rev. univers. 1888 S. 238.

metalle in einem Porzellanschiffchen in eine 30 Centim. lange Glasröhre, welche an dem einen Ende erweitert und mit dem Salzsäureentwicklungsgefässe in Verbindung gebracht ist. Das andere Ende der Röhre wird ausgezogen, um 90° gebogen und mit Hilfe eines Korkes mit einem Volhard'schen Verdichter vereinigt.

Zink.

Bei der Gewinnung von Zink aus geschwefelten Zinkerzen nach dem Verfahren von Siemens u. Halske (S. 318) mit Hülfe einer Lösung von Zinkvitriol und Eisenvitriol bildet sich in den elektrolytischen Zersetzungszellen Zink und schwefelsaures Eisenoxyd gemäss der Gleichung:



$$ZnSO_4 + 2FeSO_4 = Zn + Fe_2(SO_4)_3.$$

Das so gebildete schwefelsaure Eisenoxyd besitzt nun die Eigenschaft, aus schwach gerösteten Schwefelzinkerzen Zink aufzulösen, indem Zinkvitriol und schwefelsaures Eisenoxydul entstehen, gemäss der Gleichung:

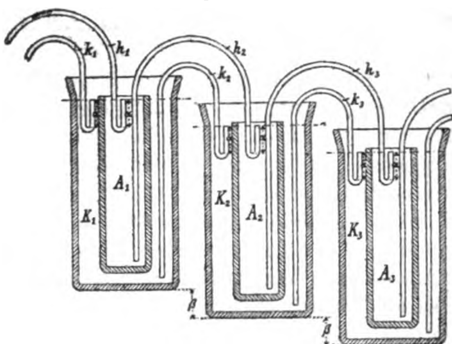


$$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S.$$

Eine Vergleichung dieser mit der vorhergehenden Gleichung ergibt, dass nach der Auslaugung schwach gerösteter Schwefelzinkerze durch die elektrolytisch oxydirte Flüssigkeit Zink und Eisengehalt wieder ganz so gross werden, wie sie vor der Elektrolyse waren. Allerdings ist bei diesem Zinkprocess die nöthige Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode des elektrolytischen Bades etwa doppelt so gross, wie bei den vorherbeschriebenen Kupferprocessen wegen der elektrischen Spannungsdifferenz zwischen Zink und Kohle. — Es lässt sich auch die den beschriebenen Processen zu Grunde liegende Thatsache, dass sich oxydirbare, die Elektricität leitende Lösungen an einer aus Kohle (oder auch Platina, Gold u. dgl.) bestehenden Anode durch den galvanischen Strom unter gewissen Bedingungen ohne Auftreten von Polarisation höher oxydiren, zu anderen chemischen Operationen benutzen, indem man den Zersetzungsapparat so einrichtet, dass in den die Anoden umgebenden Zellen die zu oxydirende, in den die Kathoden umgebenden eine zu reducirende Flüssigkeit kreist. Da es im Allgemeinen bequemer ist, elektrische Ströme hoher Spannung zu erzeugen und zu benutzen und hierdurch die Hintereinanderstellung einer grösseren Anzahl von Zersetzungszellen erforderlich ist, so ist eine derartige Flüssigkeitsleitung durch die Zersetzungszellen nothwendig, dass zuerst sämmtliche Kathodenzellen hinter einander von der regenerirten Flüssigkeit durchlaufen werden, dass darauf dieselbe Flüssigkeit durch sämmtliche Anodenzellen und schliesslich durch die mit Röstgut gefüllten Regenerirungsbehälter geführt wird. Es wird hierdurch erzielt, dass in der die Kathodenzellen füllenden Flüssigkeit kein Eisenoxydsalz enthalten ist, welches durch den Strom reducirt werden und dadurch die Kupferausscheidung, sowie die Anreicherung mit Eisenoxydsalz in der Endlauge beeinträchtigen

würde. — Um einen schnellen Flüssigkeitsstrom durch die sämmtlichen Zellen zu erzielen, welcher für die gute Wirkung erforderlich ist, stellt man die Zersetzungszellen in einer treppenförmig aufsteigenden Reihe auf (s. Fig. 113) und verbindet alle Kathodenabtheilungen K_1 K_2 K_3..., sowie alle Anodenabtheilungen A_1 A_2 A_3 ... der Zellen durch Heber *h* und *k* mit einander. Um den Stand in allen Gefässen dabei unabhängig von der Zuflussmenge zu erhalten, werden die zu den tiefer stehenden Zellen führenden Heberschenkel um ein Stück *α* aufwärts gebogen, welches gleich ist dem Höhenunterschiede *β* zweier auf einander folgenden Zellen.

Fig. 113.



Zur Gewinnung von Zink will W. S. Squire (Engl. P. 1886 Nr. 12 249) alkalische Lösungen von Zinkoxyd elektrolytisch zerlegen; die Kathode soll aus Quecksilber bestehen.

Zur elektrolytischen Fällung von Zink will A. Watt (Engl. P. 1887 Nr. 6294) Essigsäure als Löseflüssigkeit verwenden.

A. H. Low (Amer. P. Nr. 387 688) will aus Erzen das Zink durch Behandeln mit wässriger Schwefligsäure auslaugen.

R. Hannan (Engl. P. 1887 Nr. 5029) will Zinkblende mit Eisen oder mit Eisenoxyd und Kohle in Retorten reduciren.

Zinkgewinnung in Schachtöfen. Steger[1]) bespricht unter Bezugnahme auf die Gasanalysen von Fischer (J. 1880. S. 186) die Reduction des Zinkoxyds und empfiehlt dann einen Versuch zur Zinkgewinnung in liegenden Schachtöfen. Ein gerader Cylinder mit kreisförmiger oder elliptischer Grundfläche wird durch einen Schnitt durch die Achse so halbirt, dass die Grundfläche der entstandenen Halbcylinder entweder ein Halbkreis oder eine Halbellipse mit halbirter grosser oder kleiner Achse ist. Der Halbcylinder wird mit der Schnittfläche durch die Achse auf den Boden hingelegt. In der Tangentiallinie, welche am Cylindermantel beim Berühren einer zur Bodenfläche parallelen Ebene gebildet wird, befinden sich die Füllöffnungen mit Fülltrichtern, an den seitlich liegenden Halbkreis- bez. Halbellipse-Grundflächen sind die Ausräumöffnungen und über ihnen, durch einen aufgemauerten Bogen gestützt, die Vorlagen angebracht. Diese letzteren werden durch einen passenden Aufbau wie von einer Nische umschlossen, damit sie vor zu grosser Wärmeausstrahlung bewahrt sind. Die Formen sind entsprechend

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1888 S. 26.

der Ofenausdehnung rings vertheilt. In diesen Ofen wird reichlich mit Kohle gemengtes zinkisches Beschüttungsmaterial von oben durch die Füllungsöffnungen mit Hülfe von Fülltrichtern eingetragen, darauf werden die Oeffnungen, sowie die Ausräumlöcher mit Steinen versetzt und verklebt. Nun beginnt unter dem Einflusse des zugeführten sehr heissen Gebläsewindes die Füllung des Ofens in lebhaftes Glühen zu kommen, und es wird durch die Kohle das Zink aus seinen Erzen reducirt. Zugleich wird aber auch neben den Zinkdämpfen Kohlenoxyd und Kohlensäure gebildet, deren Mengen je nach der Temperatur, der Kohlenmenge im Ofen und der Mächtigkeit des Gebläses zu einander in verschiedenem Verhältnisse stehen. Die Umstände mit einander so in Einklang zu bringen, dass möglichst wenig Kohlensäure gebildet und aller Sauerstoff des Gebläsewindes durch Kohle in Kohlenoxyd verwandelt wird, ist nun die Hauptaufgabe des Hüttenmannes.

Zur Zinkgewinnung will E. Walsh (*D. R. P. Nr. 43471) Zinkerze mit Kohle gemengt in einem Kupolofen niederschmelzen. (Seine Angaben über die Vorgänge dabei sind falsch.)

K. Eichhorn[1]) will Zink und andere Metalle mit Kohle unter Zuhilfenahme von in der Masse derselben aufgespeicherten Wärme reduciren. (Die Ausführbarkeit dieses Vorschlages ist mindestens sehr unwahrscheinlich.)

Der Ofen zur Gewinnung flüchtiger Metalle von M. M. Bair (*D. R. P. Nr. 44115) erscheint wenig zweckentsprechend.

Die oberschlesische Zinkindustrie bespricht Kosmann[2]).

Nach Tracinski[3]) führen Staub und Schwefligsäure bei den Arbeitern in Zinkhütten hartnäckige Katarrhe der Luftwege, schliesslich Emphysem der Lungen herbei. Die auf der Mund- und Rachenschleimhaut niedergeschlagenen Staubtheile und metallischen Substanzen, vor Allem Blei, Schwefel, Cadmium, vielleicht auch Arsen und Zink verursachen, in den Verdauungskanal gelangt, Erkrankungen der Schleimhaut desselben mit erheblichen Störungen der Verdauung und schwächenden Katarrhen des Darmes. Hierzu kommt noch häufig die specifische Wirkung einer metallischen Vergiftung, insbesondere mit Blei. Bald beginnt die Gesammtconstitution des Körpers darunter zu leiden. Das Fettpolster und die Musculatur schwindet, die Haut- und Gesichtsfarbe wird fahl und aschgrau, die Augen liegen tief in den des Fettgewebes baren Höhlen, die Haltung wird gebückt, der Gang langsam und schleppend. — Die sanitätspolizeilichen Bestrebungen sollen zunächst auf möglichste Abschliessung des Hüttenrauches aus dem Hüttenraume durch Einführung von Siemens'schen Oefen und guter Vorlagen gerichtet sein, wodurch auch die Beseitigung der Erkältungsursachen ermöglicht würde. Besondere Speiseräume, Gelegenheit zu Waschungen und Bädern,

1) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 391.
2) Oberschlesien, sein Land und seine Industrie; Festschrift für die Hauptversammlung des Ver. deutscher Ingenieure in Breslau.
3) Zeitschrift d. Ver. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1888 S. 59.

gutes Trinkwasser müssen dem Arbeiter in der Hütte geboten werden. Vor Allem aber sind nur durchaus gesunde Männer zur Arbeit in den Zinkhütten zuzulassen.

Zinkblechröhren wurden nach M. Müller[1]) rasch zerstört, weil das durchfliessende Regenwasser von dem kupfernen Dach Kupfer gelöst hatte.

Das Atomgewicht des Zinkes bestimmte H. N. Morse und W. M. Burton[2]) zu 65,269 (wenn 0 = 16), bez. 65,107 (0 = 15,96).

Zur Bestimmung von Zink versetzt J. Riban[3]) die betreffende Lösung so lange mit kohlensaurem Natrium, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und löst diesen durch einige Tropfen Salzsäure wieder auf. Die schwach saure Lösung wird darauf mit einem grossen Ueberschuss an dithionsaurem Natrium versetzt und so stark mit Wasser verdünnt, dass 100 Kubikcentim. etwa 0,1 Grm. Zink enthalten. Man leitet nun in der Kälte Schwefelwasserstoff durch und fällt das Zink als weisses festes Schwefelzink, welches sich schnell zu Boden setzt. Die in Freiheit gesetzte Dithionsäure hat bei der grossen Verdünnung keine Einwirkung auf das Schwefelmetall. Man filtrirt sofort, wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von kochendem Wasser und Schwefelwasserstoffwasser, trocknet bei 100°, trennt den Niederschlag möglichst vollkommen von dem Filter und verascht dieses, nachdem einige Tropfen Ammoniumnitrat zugefügt sind, im Porzellantiegel. Zu der Asche bringt man den Niederschlag und glüht diesen nach den Angaben von Rose im Wasserstoffstrom, oder führt ihn in Zinkoxyd über.

Quecksilber.

Den Hüttenbetrieb zu Almaden bespricht Kuss[4]). Der allbekannte Aludel-Destillirofen ist 2 Meter weit und 6,5 Meter hoch; man ladet 10 bis 20 Tonnen und die Destillation währt drei Tage; jeder Ofen besitzt 12 Reihen von 48 Gefässen. Neuerlich hat die Steinkohle das Holz als Brennstoff ersetzt und einen Rost nöthig gemacht. Während man früher in der 10 bis 12stünd. Schürzeit etwa 2500 Kilogrm. Holz und Strauchwerk brauchte, genügen jetzt 700 Kilogrm. Kohlen. Obgleich die Kosten ziemlich die gleichen sind, so sind die Kohlen doch nicht so sperrig und leichter zu beschaffen und zu verbrennen, auch ist die Destillation regelmässiger geworden. — Eine weitere Aenderung besteht seit 1885 darin, dass man von den 22 Oefen 4 Stück anstatt 3 Tage 4 Tage lang arbeiten lässt; sie wurden daneben vergrössert und die Ladung um 33 Proc. erhöht. Diese Oefen brauchen für die 4tägige Operation 900 Kilogrm. Kohlen anstatt 700 bei den alten; die Gefäss-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 241.
2) Amer. Chem. Journ. 1888 S. 311.
3) Compt. rend. 107 S. 341.
4) Annal. des mines 1887 S. 136; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1887 S. 382.

reihen wurden von 12 auf 16 erhöht. — Die 2 Idriaöfen mit Condensationskammern verwenden noch Holz und sind unverändert geblieben. Die Hauptursache des Metallverlustes bei den Gefässöfen liegt in dem Entweichen nicht verflüssigter Quecksilberdämpfe aus der Esse. 1884/85 brachte man versuchsweise an den Essenmündungen 34 Grm. schwere und 1 Quadratdecim. grosse reine Goldblätter an. In 48 Stunden sammelten sich von 5 Oefen auf diesen Blättern 0,724 — 0,600 — 0,575 — 0,500 — 0,102 Grm. Quecksilber in Amalgamform an. — Man verbleibt bei der Ansicht, dass der Hüttenverlust nicht über 5 Proc. des Erzgehaltes beträgt. Letzterer wird jetzt nur nach der Eschka'schen Probe (J. 1881. 104) bestimmt. Die Beschickung bilden 1 Th. Erz, 2 Th. Eisenfeilspäne und 1 Th. Mennige; mit etwas Feilspänen und Mennige bedeckt, wird das Gemenge über einer Spirituslampe 10 Minuten lang bei dunkler Rothglut erhitzt. Die Gewichtszunahme des Golddeckels gibt den Quecksilbergehalt an. — Das nicht briquettirte Korn- und Kleinerz wird in zwei continuirlichen Livermore-Oefen verarbeitet. Diese sind Flammöfen mit geneigter und sehr langer Sohle, die in eine Reihe unabhängiger und paralleler Rinnen zerfällt, in denen das Erz in Berührung mit der aufsteigenden Flamme herabrutscht; letztere wird durch wagerechte, quer über den Ofen liegende Ziegel begrenzt, welche ausserdem beim jedesmaligen Schlackenziehen unten an den Rinnen das selbstthätige Erzumwenden und die Flächenerneuerung für die Flamme bewirken. Einer dieser für Kornerz bestimmten Oefen hat eine ebene Sohle, der andere für Kleinerz ist stufenförmig; jener hat 10, dieser 12 Rinnen. Beide Sohlen haben 7 Meter Länge und 47° Fall. Die Luft für die Kohlenverbrennung auf dem Rost erwärmt sich erst, indem sie unter den unteren Sohlentheil hin streicht, und so benutzt man die verlorene Schlackenwärme theilweise. Die Condensatoren beider Oefen sind verschieden. Die 20 Ziegelkammern des Kornerzofens sind mit einander abwechselnd oben und unten verbunden, vor und hinter den gemeinsamen Wänden, und verlängern so den Gas- und Dampfübergang; der Kleinerzofen besitzt nur 18 Kammern mit gleichförmigen Mittelöffnungen, welche abwechsend oben oder unten in den Wänden liegen. Die Sohle der ersten Kammern besteht aus Ziegelsteinen, diejenige der folgenden aus zwei starken Blechplatten oder jetzt besser aus Schiefer. Am Kleinerzofen sind die Wände von je 3 Kammern hohl und durch Wasser gekühlt. Die Fortsetzung der Condensationskammern bilden hölzerne und gläserne Condensatoren, aus welchen die Gase nach einer Esse ziehen. Der Kornerzofen mit 10 Rinnen verarbeitet täglich etwa 8 Tonnen, wobei jedes Erzstückchen 8 bis 10 Stunden lang calcinirt wird; an Kohlen braucht er täglich 250 bis 300 Kilogrm. Die Schlacke wird täglich probirt und enthält nie über 0,03 Proc. Quecksilber, während das Erz 7 bis 10 Proc. enthielt. Der Ofen arbeitet also sehr gut. Der Kleinerzofen calcinirt nur 5 bis 5,5 Tonnen, braucht 300 bis 350 Tonnen Kohlen und dessen Schlackengehalt ist fast 0. Jeder Ofen beansprucht einen Heizer und zwei Knaben in 8stünd. Schichten.

Russland hat seit Ende d. J. 1886 eine Quecksilberhütte bei der Station Nikitowka, Gouv. Jekaterinoslaw [1]).

Quecksilberdestillation. C. Bohn [2]) empfiehlt zur Gewinnung von vollkommen reinem Quecksilber, statt des Apparates von Nebel (J. 1887. 622) folgende einfache Vorrichtung: Ein eisernes Gasleitungsrohr von etwa 1,7 Meter Länge wird umgebogen, so dass zwei parallele Schenkel von etwa 0,9 und 0,78 Meter entstehen, deren verbindender Zwischentheil also ungefähr 20 Millim. lang ist und das Ganze ein unsymmetrisches U bildet. Dieses Rohr wird eine Zeit lang erwärmt und trockene Luft durchgeblasen, um alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen. Dann füllt man es, während die offenen Enden nach oben gerichtet sind, ganz mit gereinigtem Quecksilber. Das gefüllte Rohr wird mit je einem Finger an den Enden verschlossen; ein Gehilfe dreht es um, so dass der Verbindungsschenkel nach oben kommt; man taucht die geschlossenen Enden in zwei Gefässe *A* und *B* mit Quecksilber und zieht unter Quecksilber die verschliessenden Finger weg. Aus den beiden parallelen Schenkeln fällt das flüssige Metall bis auf Barometerhöhe heraus. In dem Gefässe *A*, in welches der kürzere Schenkel taucht, hat man möglichst reines Quecksilber und schöpft es nun so weit als möglich aus, wozu man sich eines Senflöffels aus Holz oder Horn bedienen kann; es bleibt schliesslich nur eine einige Millimeter dicke Schicht, welche gerade noch das Ende des Rohres absperrt. — Durch ein Stativ gehalten, wird eine Bunsen'sche Gaslampe gegen eine Stelle des langen Schenkels des U-Rohres so gerichtet, dass die Flamme unter stumpfem Winkel das Rohr etwa 7 Centim. unter der Stelle trifft, wo nach der bekannten Barometerhöhe die Oberfläche des Quecksilbers zu vermuthen ist; die Flamme und die von ihr aufsteigende heisse Luft bestreichen den oberen Theil des langen Schenkels vollkommen. In der Luftleere beginnt das Quecksilber bald zu sieden, was durch ein leises Klingen und schwaches Stossen sich anzeigt. Der Quecksilberdampf kann sich erst abkühlen und verdichten, wenn er die höchste Stelle des langen Schenkels überschritten und nach dem nicht von der Flamme getroffenen Verbindungstheile gelangt ist. Die reinen, überdestillirten Quecksilbertröpfchen fallen die schiefe Ebene des Verbindungstheiles hinab in das kürzere Barometerrohr. Sofort wird, da der Luftdruck nur jeweils einer ganz bestimmten Quecksilbersäule das Gleichgewicht zu halten vermag, eine der überdestillirten entsprechende Menge Quecksilber aus dem kurzen Barometerrohr in das Auffangegefäss *A* übertreten.

Zinn, Antimon und Arsen.

Zinnerzlagerstätten von Perak, Malacca und ihre Ausbeutung werden von E. Reyer [3]) beschrieben. Das gewaschene Erz wird in sehr

1) Wiest. fin. prom. 1888 S. 466.
2) Zeitschrift f. Instrumentkde. 1887 S. 389.
3) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 181.

einfachen Schmelzöfen reducirt. Eine Reihe von Pfählen wird in der Weise eingerammt und verflochten, dass dadurch ein cylindrisches Gerippe gebildet wird. Nun wird in diesen Mantel Lehm eingestampft und ein mittlerer cylindrischer, 1 Meter hoher, 0,6 Meter breiter Schmelzraum freigelassen, welcher mit feuerfestem Lehm ausgekleidet wird. Ein Loch für den Abfluss und eines für die Düse vollenden das Werk. Nach wenigen Tagen wird ein kleines Kohlenfeuer eingetragen, welches in dem Maasse, als der Lehm austrocknet, vergrössert wird, dann werden abwechselnd Lagen von Erz und Kohle eingetragen. — Bei grossen Wäschen wird das chinesische Cylindergebläse mittels Wasserkraft getrieben; man schmilzt Tag und Nacht. 6 Truppe je 100 Mann liefern genug Erz, um einen Ofen beständig zu beschäftigen. In einer grossen Wäsche sind aber doppelt bis drei Mal so viel Arbeiter beschäftigt.

Den Zinnbergbau in Tasmanien beschreibt J. Rowe[1]).

Die Zinnproduktion betrug 1885 44 687 Tonnen[2]).

Zinn, welches 1,3 Proc. Quecksilber enthielt und aus Abfallzinn zusammengeschmolzen fälschlich als englisches Zinn in den Handel gebracht war, veranlasste nach R. Kayser[3]) chronische Quecksilbervergiftungen der Arbeiter, welche dieses verunreinigte Zinn verschmolzen.

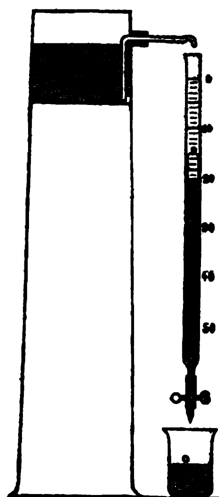
Das Atomgewicht des Zinns bestimmten J. Bongartz und A. Classen[4]) zu 118,8, wenn Sauerstoff = 15,96 oder 119,1, wenn Sauerstoff = 16.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes in Zinngeräthen bestimmt Cl. Winkler[5]) das spec. Gew. derselben. Ein auf 3 eisernen Füssen ruhendes, aus Zinkblech gefertigtes und mit Firnissanstrich versehenes Gefäss (Fig. 114) trägt in $^2/_3$ seiner Höhe eine Tubulatur, in welche mittels Stopfens und Verschraubung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingesetzt ist, dessen innerer Schenkel abwärts gerichtet ist und bis nahe zum Boden des Blechgefässes führt, während der äussere, wagrecht stehende, gegen das Ende hin durch Ausziehen verjüngt und durch geeignete Biegung hydraulisch abschliessbar gemacht wird. Die Spitze muss derartig nach unten umgebogen sein, dass ausfliessendes Wasser ohne alle Neigung, sich durch Adhäsion am Rohre hinzuziehen, daraus abtropft. Unter die Ausflussöffnung stellt man eine in $^1/_{10}$ Kubikcentim. getheilte, mit Schwimmer versehene Bürette von 50 oder 100 Kubikcentim. Inhalt, welche zur Aufnahme und Messung des verdrängten Wassers dient. Man füllt das Blechgefäss so weit mit destillirtem Wasser, dass dieses aus der Spitze des Glasrohres auszufliessen beginnt. Anfänglich ist die Tropfenfolge eine rasche, dann wird sie langsamer, und plötz-

1) Transact. Mining Assoc. Cornwall 1887; Berg- und hüttenm. Ztg. 1888 S. 184.
2) Engineering 1887 S. 533.
3) Bayer. Gewerbeztg. 1888 S. 61.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2900.
5) Chemikerztg. 1888 S. 1230.

lich hört der Ausfluss auf. Ist dieser Punkt erreicht, so vermag selbst merkliche Erschütterung des Gefässes kein erneutes Tropfen herbeizuführen. Nun lässt man das in der Bürette befindliche Wasser ablaufen, den Schwimmer dabei genau auf die 50- bez. 100-Kubikcentim.-Marke einstellend, und senkt den zu prüfenden, vorher gewogenen Gegenstand sanft und ohne dass dabei ein Verspritzen von Wasser eintritt, in das Blechgefäss ein, so dass er gänzlich von dem darin enthaltenen Wasser bedeckt wird. Sowie, was ganz plötzlich geschieht, der Wasserausfluss sein Ende erreicht hat, liest man den Stand des Schwimmers an der Bürette ab, subtrahirt den gefundenen Betrag von dem ursprünglichen Schwimmerstande und erfährt so das Volumen des durch den eingesenkten Körper verdrängten Wassers. Die Division des Gewichtes des Körpers mit dem ausgeflossenen Wasservolumen ergibt das gesuchte specifische Gewicht. Versuche mit Zinn-Bleilegirungen ergaben:

Fig. 114.



Legirungsverhältniss	Berechnetes spec. Gew.	Durch 1 Kilogrm. verdrängtes Wasser Kubikcentim.
100 Zinn : 0 Blei	7,290	137,1
90 „ : 10 „	7,562	132,2
80 „ : 20 „	7,853	127,3
70 „ : 30 „	8,169	122,4
60 „ : 40 „	8,512	117,4
50 „ : 50 „	8,886	112,5
40 „ : 60 „	9,290	107,6
30 „ : 70 „	9,735	102,7
20 „ : 80 „	10,226	97,8
10 „ : 90 „	10,769	92,5
0 „ : 100 „	11,370	87,9

Zur Bestimmung des Bleigehaltes im Zinn übergiesst Y. Schwartz[1]) 1 Grm. der möglichst fein ausgewalzten Bleizinnlegirung mit 20 Kubikcentim. conc. Salzsäure und erwärmt gelinde. In der Regel ist nach $^1/_2$ Stunde die Einwirkung beendet. Ohne etwa ausgeschiedenen Metallschwamm zu berücksichtigen, setzt man Bromwasser bis zur Gelbfärbung hinzu, wobei sich Alles löst. Man kocht das überschüssige Brom fort, verdünnt zu 100 Kubikcentim., lässt erkalten und giesst unter starkem Umschwenken in dünnem Strahle in eine Lösung von 40 Grm. käuflichem krystallisirten Schwefelnatrium in 150 Kubikcentim. Wasser. Nachdem sich das Schwefelblei abgesenkt hat, giesst man die über-

1) Chemikerztg. 1888 S. 52.

stehende Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Schwefelammonium (1 Vol. Schwefelammonium aus käufl. 10proc. Ammoniak und 9 Vol. Wasser). Filter und Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, bedeckt mit einem Trichter, lässt 10 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, 5 Kubikcentim. conc. Schwefelsäure hinzufliessen. Hierauf erwärmt man auf der Asbestpappe mit kleiner Flamme eine halbe Stunde oder bis der Schaleninhalt farblos oder schwach bräunlich geworden, lässt erkalten, spritzt den Trichter mit 50proc. Weingeist ab, verdünnt damit auf etwa 100 Kubikcentim., wäscht wie gewöhnlich, glüht und wägt. Das gewogene Bleisulfat, mit basisch-weinsaurem Ammoniak (100 Grm. bleifreie krystallisirte Weinsäure in käufl. 10proc. Ammoniakflüssigkeit zum Liter gelöst) erwärmt, löst sich bis auf Spuren von Zinnoxyd, die man sammelt und in Abrechnung bringt.

Zur Trennung des Zinns von Antimon in kieselsäurehaltigen Schlacken erwärmt H. N. Warren[1]) 2 Grm. der zerkleinerten Probe kurze Zeit mit einem Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Fluorwasserstoff, filtrirt und leitet unter Erwärmen Schwefelwasserstoff in die Lösung ein. Der Niederschlag wird durch Kochen mit Natronlauge gelöst, wobei vorhandenes Schwefelkupfer und -Wismuth zurückbleibt, die Lösung filtrirt und durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt. Die Schwefelverbindungen des Zinns und Antimons werden nun durch Königswasser zersetzt, die Lösung bis auf ein kleines Volum eingeengt und dann mit mässig verdünnter Salzsäure vermischt. Zu der sauren Lösung bringt man einen Ueberschuss einer Ferrocyankaliumlösung und kocht. Das Zinn fällt als Ferrocyanverbindung nieder, welche abfiltrirt, getrocknet und geglüht wird, indem man einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, um die vorhandenen organischen Stoffe vollständig zu zerstören. Der Rückstand wird in einem Tiegel durch Einleiten von Wasserstoff oder Leuchtgas reducirt, in Salzsäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt; der Niederschlag dann durch Salpetersäure zersetzt und das Zinnoxyd in bekannter Weise bestimmt. — Das Filtrat, welches nach dem Abfiltriren des Ferrocyanzinns verbleibt, wird zur Bestimmung des Antimons mit Schwefelwasserstoff behandelt. — Ist das Zinn von Antimon in Legirungen zu trennen, so verfährt man ebenso, benutzt jedoch als Lösungsmittel der Probe nicht Salzsäure und Flusssäure, sondern Königswasser.

Geschichte des Arsens. Nach Berthelot[2]) geht aus den Schriften griechischer Alchemisten, z. B. des Olympiodore's, welcher im 5. Jahrh. lebte, hervor, dass denselben die Gewinnung der Arsenigsäure aus den in der Natur vorkommenden Schwefelarsenverbindungen bekannt war. Die Säure bezeichneten sie mit den Namen Alaun und Bleiweiss. Das metallische Arsen war ebenfalls bekannt. Die Griechen

1) Chemic. News 57 S. 124.
2) Annal. de chim. et de phys. 13 S. 430.

nannten es Quecksilber und zum Unterschied von dem aus Zinnober, Quecksilber aus Arsenik (Schwefelarsen). Diese Bezeichnung erscheint erklärlich, wenn man die gleichen Farben der Schwefelverbindungen, die leichte Reducirbarkeit und die Fähigkeit des Arsens berücksichtigt, wie Quecksilber zu sublimiren.

Sonstige Metalle.

Die Gewinnung von Metallen aus zirconiumhaltigen Erzen beschreibt A. L. Keeport (D. R. P. Nr. 43 231).

Wismuth, welches durch Kupfer verunreinigt ist, schmilzt E. Matthey[1]) mit Schwefelwismuth zusammen. Das gesammte Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel, während ein dem Kupfer entsprechender Theil des Wismuths oxydirt wird. 157 Kilogrm. Wismuth mit 0,1 Proc. Kupfer = 0,15 Kilogrm. ergaben z. B.

141	Kilogrm.	Wismuth frei von Kupfer,
14,9	„	theilweise oxydirtes Wismuth,
1	„	mit Kupfer verunreinigtes Wismuth.

Enthält das Wismuth ausser Kupfer noch andere Verunreinigungen, wie Arsen, Antimon, Blei, Tellur u. dgl., so sind diese vor dem Schmelzen mit Schwefelwismuth zu entfernen.

Soll wenig Wismuth neben viel Silber bestimmt werden, z. B. in Münzen, so löst J. Scully[2]) eine genügende Menge der Legirung in wenig Salpetersäure, verdünnt, versetzt mit einem Ueberschuss an kohlensaurem Ammon und erhitzt. Die zu Anfang gebildeten Silber- und Kupfercarbonate lösen sich wieder, während sich das Wismuthcarbonat am Boden des Gefässes sammelt. Man filtrirt, wäscht, glüht und wiegt das Wismuthoxyd. Ist Blei zugegen (Cadmium kommt in Münzen nicht vor), so wird der mit kohlensaurem Ammon erhaltene Niederschlag nach dem Filtriren in Salpetersäure wieder gelöst und mit Schwefelsäure eingeengt. Das Bleisulfat wird gewogen, während das Wismuth von Neuem mit kohlensaurem Ammon gefällt wird.

Das Atomgewicht des Osmiums ist nach K. Seubert[3]) 191, das des Iridiums 192,5, des Platins 194,3.

Platinerze werden nach F. Wyott[4]) mit Königswasser gekocht; es lösen sich Platin, Palladium und Rhodium. Aus der Lösung fällt Chlorammon Platin, aus dem Filtrat fällt nach dem Neutralisiren mit Soda und Versetzen mit Cyanquecksilber $PdCy_2$, Rhodium bleibt in Lösung. Wird der in Königswasser unlösliche Rückstand im Luftstrome erhitzt, so verflüchtigt sich Osmium als OsO_4, Ruthenium lagert sich im heissen Theile des Rohres als RuO_2 ab. Der Rückstand wird mit Chlor-

---

1) Chemic. News 56 S. 241.
2) Chemic. News 56 S. 224.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1839.
4) Engin. Mining Journ. 44 S. 273.

natrium gemischt im Chlorstrom erhitzt, kochendes Wasser löst jetzt $2NaCl.JrCl_4$.

Zur Gewinnung von Metallen aus Schwefelerzen will O. B. Peck (Amer. P. Nr. 392 459) die geschmolzenen Erze so kräftig schleudern, dass die Fliehkraft die chemische Verwandtschaft aufhebt und die Stoffe sich nach dem spec. Gewicht sondern. (Vortheilhafter wäre noch, Wasser so kräftig zu schleudern, dass — etwa wie bei Milchschleudern — Wasserstoff und Sauerstoff getrennt abgeführt würden, nur schade, dass das Gesetz der Erhaltung der Kraft noch im Wege steht.)

Kieselmanganit von Kosemitz in Schlesien soll nach Kosmann 0,73 Proc. Vanadin enthalten. R. Woy[1]) zeigt, dass diese Angabe falsch ist.

Metallglanz. W. Spring[2]) hat beim Pressen verschiedener Pulver im polirten Stahlcylinder beobachtet, dass nur undurchsichtige Pulver metallglänzende Flächen geben, durchsichtige aber Glasglanz.

Zur Darstellung von Bor wird nach S. G. Rawson[3]) eine Mischung von 3,5 Grm. Borsäure und 11 Grm. Flussspath in einem Kolben mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Das entwickelte Borfluorid wird durch ein Rohr aus hartem Glase geleitet, welches an mehreren Stellen zu Kugeln ausgeblasen ist. Diese Kugeln enthalten Stücke von Kalium und werden mässig erwärmt, während das Gas hindurchstreicht. Unter Bildung von Fluorkalium wird Bor abgeschieden. Die Masse wird schliesslich auf ein Filter gespült und bleibt das Bor darauf nach dem Auswaschen rein zurück. — Siliciumfluorid kann auf gleiche Weise zersetzt werden und liefert Silicium als braunes amorphes Pulver.

Die specifische Wärme folgender Metalle bei Temperaturen bis 320° hat A. Naccari[4]) nach dem Mischungsverfahren bestimmt. Die wahren (nicht mittleren) specifischen Wärmen dq:dt sind:

	18°	50°	100°	200°	300°
Cd . . .	0,0551	558	570	594	617
Fe . . .	0,1091	1113	1151	1249	1376
Ni . . .	0,1057	1090	1137	1232	1327
Sb . . .	0,04890	4947	5031	5198	5366
Pb . . .	0,02993	3040	3108	3244	3380
Al . . .	0,2135	2164	2211	2306	2401
Ag . . .	0,05498	5556	5663	5877	6091
Cu . . .	0,09245	9316	9422	9634	9846
Zn . . .	0,0915	929	951	996	1040

1) Chemikerztg. 1888 S. 1018.
2) Bullet. soc. chim. 50 S. 218.
3) Chemic. News 58 S. 283.
4) Atti Acc. di Torino Dec. 1887.

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle.

Bei Untersuchung von Neusilber wird nach F. Oettel[1]) die durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure erhaltene und dadurch von Zinn befreite Lösung mit Schwefelsäure abgedampft (für 0,5 Grm. Metall 15 bis 20 Tropfen concentrirte Schwefelsäure), und bei dieser Gelegenheit das Blei als Sulfat abgeschieden. Zu der nunmehr von Zinn und Blei befreiten, etwa 100 Kubikcentim. betragenden Flüssigkeit fügt man 2 Kubikcentim. concentrirte Salzsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach beendeter Fällung, welche man leicht daran erkennt, dass sich das Schwefelkupfer rasch absetzt, erhitzt man einige Augenblicke zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet noch einige Blasen Schwefelwasserstoff hindurch (war die Fällung vollständig, so entsteht hierdurch keine Trübung) und filtrirt ab. Das so erhaltene Schwefelkupfer, welches ziemlich dicht ist und sich nicht leicht an der Luft oxydirt, wird auf dem Filter erst mit sehr verdünnter, schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure übergossen und darauf mit Wasser, dem man etwas Schwefelwasserstoffwasser zugefügt hat, bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Es wird nach dem Trocknen als Sulfür im Rose'schen Tiegel gewogen. Sobald der Geruch nach Schwefligsäure verschwunden ist, glüht man noch weitere 3 Minuten im langsamen Wasserstoffstrom und lässt dann in diesem Gasstrom erkalten. So erhalten hat das Kupfersulfür sofort das richtige Gewicht, so dass eine Controlwägung nach abermaligem Glühen überflüssig ist. — Nach der Entfernung des Kupfers schreitet man zur Abscheidung des Zinks nach dem Verfahren von Smith und Brunner durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die genau neutralisirte Lösung. Nach längerem Einleiten soll man wenige Tropfen Natriumacetatlösung zufügen, um die gebildete freie Schwefelsäure abzustumpfen und einer unvollständigen Fällung vorzubeugen. Oettel beobachtete jedoch dabei zuweilen das Auftreten schwarzer Wolken von Schwefelnickel und zieht es daher vor, den Zusatz von Natriumacetat unmittelbar nach der Neutralisation vor dem Einleiten zu geben. — Man dampft also das Filtrat von der Kupferfällung zur Entfernung der freien Salzsäure ein, nimmt mit Wasser auf, neutralisirt genau mit Kalilauge, gibt einige Tropfen Natriumacetatlösung (1:10) hinzu, giesst die Lösung in ein Kölbchen und sättigt sie in der Kälte mit Schwefelwasserstoff. Es scheidet sich sofort weisses, pulveriges Schwefelzink aus, welches sich nach mehrstündigem Stehen so gut abgesetzt hat, dass es sich leicht abfiltriren und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen lässt, ohne trüb durchs Filter zu gehen. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom geglüht und als Schwefelzink gewogen. Das Verfahren liefert sehr befriedigende Resultate. — Die vom Zink befreite

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 15.

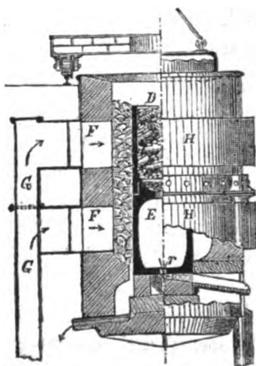
Lösung enthält nun noch Nickel, Kobalt (welche gewöhnlich als Summe aufgeführt werden), Eisen und meist eine Kleinigkeit Mangan. Bei der Trennung und Bestimmung dieser Metalle leistet die Elektrolyse vortreffliche Dienste. Man verjagt im Filtrat vom Zink den Schwefelwasserstoff durch Kochen, oxydirt mit etwas Bromwasser (Salpetersäure ist zu vermeiden), fällt mit Ammoniak das Eisen als basisches Salz, reinigt es durch nochmalige Fällung, macht die vereinigten Filtrate stark ammoniakalisch und elektrolysirt. Nickel und Kobalt scheiden sich als fest haftende Schicht auf dem Platinkegel ab, kleinere Mengen metallglänzend, grössere grau und matt. Nach beendeter Fällung (Lösung entfärbt, Probe mit Schwefelwasserstoff) hebt man den Kegel heraus, spritzt ihn ab, taucht ihn dann einmal in gewöhnlichen Spiritus und trocknet ihn schliesslich über einer kleinen Gasflamme. Etwa vorhandenes Mangan hat sich während der Elektrolyse in braunen Flöckchen von Superoxydhydrat abgeschieden, es wird abfiltrirt und als Manganoxyduloxyd gewogen. — Von der üblichen älteren Methode, das Nickel als Oxydul zu fällen und mit Wasserstoff zu reduciren, ist Oettel gänzlich abgekommen, da sie immer zu hohe Resultate liefert, sofern man nicht in Platingefässen arbeiten kann. Das erhaltene Nickelpulver ist stets mit Kieselsäure und meist auch etwas Alkali verunreinigt. Die Elektrolyse ist von dieser Fehlerquelle frei und gewährt nebenbei noch eine einfache Abscheidung des Mangans. In einem Handelsnickel von grosser Reinheit liess sich auf diesem elektrolytischen Wege ohne Schwierigkeit noch ein Mangangehalt von 0,02 Proc. feststellen. — Hat man einmal eine Batterie, so ist es sehr bequem, auch die Kupferbestimmung auf elektrolytischem Wege vorzunehmen, wobei man gleichzeitig das Blei als Superoxyd in wägbarer Form abgeschieden erhält (vgl. S. 333). Man löst zu diesem Zweck 0,5 bis 0,6 Grm. Neusilber in Salpetersäure, fügt 5 Kubikcentim. concentrirte Salpetersäure hinzu, verdünnt auf 100 bis 150 Kubikcentim. und elektrolysirt. Die Fällung des Kupfers wird von Oettel durch 4 kleine Daniell-Elemente bewirkt, und zwar bei obiger Einwage in 3 Stunden. Trotz des verhältnissmässig starken Stromes ist das Kupfer dicht, festhaftend und krystallinisch. Ob alles Kupfer ausgefällt ist, prüft man in üblicher Weise dadurch, dass man durch Eingiessen von Wasser den Flüssigkeitsspiegel erhöht und beobachtet, ob das dabei neu eingetauchte Stück des Platinkegels innerhalb 20 Minuten ebenfalls roth wird. Ist dies nicht der Fall, so entfernt man die saure Flüssigkeit durch Auswaschen ohne Unterbrechung des Stromes. Schliesslich wird der Kegel wie beim Nickel in Spiritus getaucht und über einer kleinen Flamme unter Anblasen getrocknet. Ein Abspülen mit Aether ist unnöthig, das Kupfer läuft sogar vielfach danach beim Trocknen schwarz an. — Der Platinkegel ist gewöhnlich dadurch geschlossen, dass die beiden Ränder an einander genietet oder über einander gefalzt sind. In dieser Fuge bleibt bei raschem Trocknen leicht etwas Flüssigkeit sitzen und gibt Veranlassung zu Wägefehlern. Besser ist es, die Ränder einfach ein Stück

auseinander stehen zu lassen; gleichzeitig lässt sich durch den so gebildeten Längsspalt der Verlauf der Elektrolyse besser verfolgen. — Die vom Kupfer abgeheberte Flüssigkeit einzudampfen und darin Zink, Nickel u. dgl. zu bestimmen ist unpraktisch wegen des benöthigten Zeitaufwandes. Man löst vielmehr eine neue Probe in möglichst wenig Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ab, verdünnt mit Wasser und elektrolysirt die saure Flüssigkeit unter Benutzung zweier gegenüberstehender Platinbleche. Das Kupfer scheidet sich an der Kathode als rother Schwamm ab. Da es von der schwefelsauren Lösung nicht angegriffen wird, so wird es nach völliger Ausfällung einfach herausgenommen und abgespült, die Lösung wird von dem zu Boden gefallenen Theil abfiltrirt und neutralisirt, worauf man sofort zur Abscheidung des Zinkes schreiten kann wie oben. — Um ein Bild zu geben von der nach den genannten Verfahren erreichbaren Genauigkeit seien nachstehend die Analysen zweier Neusilberbleche angeführt. Es wurde bestimmt: Kupfer als Sulfür, beziehungsweise Metall, Nickel als Metall, Zink als Schwefelzink, Blei als Sulfat, beziehungsweise Superoxyd, Zinn als Zinnoxyd, Eisen als Oxyd, Mangan als Oxyduloxyd.

Kupfer	61,22	57,53
Kobalt und Nickel . .	12,77	15,57
Zink	24,41	25,46
Blei	0,16	0,42
Zinn	—	0,25
Eisen	1,54	0,66
Mangan	Spur	0,14
	100,10	100,03

Beim Tiegelschmelzofen von H. v. Querfurt (D. R. P. Nr. 45281) dient der mit Abflussloch *r* (Fig. 115) versehene, untere Theil *E* des Tiegels zur Aufnahme des geschmolzenen Metalles, während die zu schmelzende Beschickung in *D* Platz findet. *G* ist die Windzuführung; *F* sind die von den ringförmigen Gebläsekammern *H* tangential in den Schmelzofen mündenden Gebläsekanäle.

Fig. 115.



Zur Bildung von Legirungen. Wenn man nach W. Hallock[1]) 1 Th. Cadmium, 1 Th. Zinn, 2 Th. Blei und 4 Th. Wismuth fein gefeilt und gemischt längere Zeit auf 100° erhitzt, so bildet sich die bekannte Wood'sche Legirung. Legt man Zinn auf eine reingefeilte Stelle eines Bleistückes und erwärmt auf 190 bis 200°, so schmelzen beide Metalle zusammen. — Eine Legirung kann somit aus ihren Bestandtheilen

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 1888 S. 378.

ohne (bedeutenden) Druck gebildet werden, wenn die Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Legirung liegt, sie kann dabei weit unterhalb der Schmelztemperatur des am leichtesten schmelzenden Bestandtheiles liegen.

Phosphorkupfer oder Phosphorzinn will P. Mellmann (D. R. P. Nr. 45175) unter Verwendung von Apatit, Knochen oder Thomasschlacke, entsprechend der Formel
$x(2ROP_2O_5 + SiO_2 + 10C) + yMe = xR_2O_2SiO_2 + x2PyMe + x10CO$,
herstellen. Die Phosphorsäureverbindungen werden mit der zur Bildung eines Mono- bis Bisilicats erforderlichen Kieselsäuremenge, ferner mit dem entsprechenden Metall (welches sowohl regulinisch, als auch als Oxyd oder Oxydul, jedesmals feinst vertheilt) mit der zur Reduction erforderlichen Menge Kohle gemischt und auf dem Herd eines Flammofens oder in einem Tiegel eingeschmolzen. Das Phosphormetall sammelt sich dann unter den Silicaten an und kann abgestochen werden. Um Ersparnisse an Brennstoff zu machen, ist es zweckmässig, ein Flussmittel, z. B. Soda oder Flussspath, zuzugeben. — Soll die Gewinnung im Gebläse-Schachtofen vorgenommen werden, so wird an Stelle des Sandes ein fetter Lehm genommen. Mittels desselben wird die Masse gebunden und geformt, wodurch einerseits ein Fortblasen der staubförmigen Gemengetheile vermieden, andererseits ein leichter Ofengang erzielt wird. Das Gemenge wird, wie gewöhnlich, mit Koks geschichtet in die Oefen eingetragen.

Die Legirung von V. Schmidt in Wien (D. R. P. Nr. 44536) besteht aus Neusilber unter Zusatz von 1 bis 10 Proc. Zinn, 1 bis 5 Proc. Mangan und 1 bis 5 Proc. 15proc. Phosphorzinn oder Phosphorkupfer und soll sich namentlich für den Guss dünnwandiger Gegenstände eignen.

Legirungen. Nach W. Hampe[1]) hatte Weiller's Siliciumbronze-Telegraphendraht (I) und Telephondraht (II), ferner Siliciummessing von Isabellenhütte (III) und Mirametall von Klein, Schanzlin u. Becker (IV), welches besonders widerstandsfähig gegen Säuren sein soll:

	I	II	III	IV
Kupfer	99,94	97,12	71,30	74,76
Zink	—	1,62	26,65	0,62
Blei	—	—	0,74	16,35
Zinn	0,03	1,14	0,57	0,91
Eisen	Spur	Spur	0,38	0,34
Kobalt und Nickel . .	—	—	—	0,24
Antimon	—	—	—	6,79
Silicium	0,02	0,05	0,14	—

Der Siliciumzusatz zu den ersten Bronzen hat nur die Wirkung, dass der Sauerstoff des Kupfers völlig beseitigt wird. — Deltametall der

1) Chemikerztg. 1888 S. 893.

Deltametall-Gesellschaft A. Dick u. Co. in Düsseldorf hatte folgende Zusammensetzung:

	Gegossen	Geschmiedet	Gewalzt
Kupfer	55,94	55,80	55,82
Blei	0,72	1,82	0,76
Eisen	0,87	1,28	0,86
Mangan	0,81	0,96	1,38
Zink	41,61	40,07	41,41
Nickel	Spur	Spur	0,06
Phosphor	0,013	0,011	Spur

Eine ältere Probe Deltametall enthielt nach W. Sonne[1]):

Zinn	0,11 Proc.
Blei	1,10 „
Kupfer	60,54 „
Eisen	1,33 „
Mangan	Spur
Nickel	Spur
Zink	36,92 „

Zur Herstellung von Legirungen will A. P. Vivian (Engl. P. 1887. Nr. 7047) Eisen und Kupfer zusammenschmelzen, dann Zink zusetzen.

Aus dem elektrischen Widerstande der Kupfer-Antimonlegirungen schliesst E. J. Ball[2]), dass die Legirungen Cu_2Sb und Cu_4Sb chemische Verbindungen sind, während die Legirungen von Kupfer mit Antimon bis zu Cu_4Sb Mischungen der letzteren mit Kupfer, die Legirungen zwischen Cu_4Sb und Cu_2Sb Mischungen dieser beiden und die mit noch höherem Antimongehalte Mischungen von Cu_2Sb und Antimon darstellen. Legirt man dieselben oder die Kupfer-Zinnlegirungen mit Blei, so wirkt das Blei nur als Verdünnungsmittel ohne jeden andern Einfluss auf die Eigenschaften.

Die Legirung von H. Ostermann und A. Prip (D.R.P. Nr. 44473) besteht wesentlich aus Platin, Nickel, Kupfer, Cadmium. Diesen in verschiedenen Mengen anzuwendenden Metallen wird Wolfram und Kobalt in verschiedenen Mengen zugesetzt, um eine hauptsächlich zur Herstellung von Uhrentheilchen bestimmte nichtmagnetische, nichtoxydirbare, dehnbare, dem Stahl in Härte, Elasticität und Linearausdehnung in der Wärme gleiche Legirung zu erhalten.

J. C. Welch[3]) untersuchte einige Stücke „Manilla-Geld", welches von einigen Firmen in Birmingham hergestellt wird und bei den Eingeborenen der Westküste von Afrika im Umlauf ist. Die Münzen bestehen lediglich aus Kupfer, Blei und Zink.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 508.
2) Chem. Soc. 1888 S. 167.
3) Chemic. News 58 S. 164; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 608.

Um Gegenstände aus Eisen, Stahl, Kupfer, Messing u. dgl. mit einem glänzenden nickelhaltigen Silberüberzuge zu versehen, wird nach A. Breden (D. R. P. Nr. 44103) der auf den Gegenständen hergestellte galvanische nickelhaltige Silberniederschlag, von einem aus Zinkchlorid und Boraxpulver bestehenden Brei umhüllt, bei schwacher Rothglut aufgeschmolzen.

Um Gusseisen zu verzinnen wird dasselbe nach A. E. Barthel und J. C. J. Möller (D. R. P. Nr. 44094) zuvor in einem Eisenoxydulsalzbade bei Verwendung von Eisenanoden mit einem galvanischen Ueberzuge von reinem Eisen versehen, welcher dann nach Reinigung und Bestreichung mit einer Chlorzinklösung oder einer Lösung von Salmiak in Chlorzink durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn verzinnt wird.

Die Herstellung von Weissblech wird ausführlich von N. Gärtner[1]) besprochen.

Entzinnung der Weissblechabfälle. Nach E. Donath und F. Müllner[2]) lassen sich 100 Kilogrm. Weissblechabfälle bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Gemisch von 20 Kilogrm. roher Salzsäure, 2 Kilogrm. concentrirter Salpetersäure und 20 Kilogrm. Wasser entzinnen. — Nach ferneren Mittheilungen von Donath[3]) wären zur Ausführung der Entzinnung in erster Linie die chemischen Fabriken, welche sich vorzugsweise mit der Sodafabrikation befassen, berufen, da sie die nothwendigen Stoffe selbst erzeugen. Hier dürfte die Entzinnung mittels Chlorgas, mit trockenem Chlorwasserstoffgas, sowie die durch Reinecken rücksichtlich der mechanischen Hülfsmittel verbesserte alkalische Entzinnung mit Bleioxydnatron am meisten in Betracht kommen. Für Metallwaarenfabriken, welche nebst den eigenen Abfällen vielleicht noch die in der nächsten Umgebung gelieferten verarbeiten wollen, dürfte die Entzinnung mittels Salzsäure-Salpetergemisch und Ausfällen des Zinns mit Zinkabfällen am empfehlenswerthesten sein, da sie keine kostspielige Anlage und Apparate erfordert und jedem Betriebe leicht anzupassen ist und die Beschaffung der nothwendigen Zinkabfälle in diesem Falle ebenfalls keine Schwierigkeiten macht. (In sehr vielen Fällen ist die elektrolytische Entzinnung noch vorzuziehen.)

Zur Entzinnung von Weissblech empfiehlt R. Lucion[4]) das Verfahren von Lambotte (J. 1885. 173), welches in Brüssel in einer bedeutenden Fabrik ausgeführt wird. Die Abfälle werden in Schachtöfen mit chlorhaltiger heisser Luft behandelt und unten völlig entzinnt ausgezogen. Das verdampfte Zinnchlorid wird in grossen Kühlräumen durch verdünnte Chlorzinnlösungen niedergeschlagen.

---

1) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. 1888 S. *233 u. 299.
2) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1887 S. 329.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 325.
4) Industr. modern. 1888 S. 113.

Zur elektrolytischen Fällung von Platin, Iridium, Palladium u. dergl. in Form glänzender Ueberzüge wird nach S. P. Thompson (Engl. P. 1887 Nr. 8284) das betreffende Chlorid in Wasser gelöst mit Natriumphosphat versetzt, auf 100° erhitzt, dann mit Ammoniumchlorid, Ammoniumcarbonat, Natriumbicarbonat u. dergl. versetzt.

Für Galvanoplastik empfiehlt O. Volkmer[1]) Badgefässe aus säurefestem Steinzeug. Nur bei sehr grossen Abmessungen, wo selbe leicht bei der Herstellung poröse Stellen aufweisen, welche dann Flüssigkeit durchlassen, ist es rathsamer, dieselben aus Holz anzufertigen und entsprechend zu dichten. Die Platten werden darin lothrecht eingehängt, wozu auf den beiden oberen Längsseiten der Gefässe die Ränder mit vertieften Furchungen versehen sind, um die kupfernen, 20 Millimeter starken Anoden- und Kathodenstangen bequem auflegen und beliebig vertheilen zu können. — Die Grösse der Badgefässe hängt selbstverständlich von den zu erzeugenden Platten, sowie auch von der Schaltung ab. Man stellt die Badgefässe dann auf Pfostentische, so dass im Verein mit der Gefässhöhe eine Arbeitshöhe von 120 bis 130 Centim. entsteht, welche Höhe beim Aus- und Einheben der Platten bequem und entsprechend ist. — Die Galvanoplastik der k. k. Hof- und Staatsdruckerei besitzt für die Kupferniederschlags-Arbeit 9 Badgefässe von je 160 Liter Fassungsraum für die Badflüssigkeit, d. i. die 20 Proc. Kupfersulfatlösung mit 3 Proc. Schwefelsäure versetzt. — Diese Bäder sind in 3 Gruppen angeordnet, so dass jede Gruppe 3 Bäder enthält. In jedem Bade befinden sich 4 Kathoden mit 2 Anodenplatten und zwar derart lothrecht eingehängt, dass zwischen zwei Kathoden je eine Anode hängt und die Kathoden ihre zu copirende Bildfläche der Anode zukehren. Während zwei der Gruppen die Anoden in ganzen Platten führen, hat die dritte Gruppe ihre Anoden aus Kästen gebildet, mit einer Kupferplatte in der Mitte und Kupferabfällen zu beiden Seiten. Diese Anodentröge bestehen aus einem Holzgerippe und sind an den Seitenwänden mit Guttaperchaplatten geschlossen, welche zahlreich schachbrettartig durchlocht sind, um damit die Badflüssigkeit stets mit dem Anodenmateriale im Contacte zu halten. — Durch das Einhängen der Platten nehmen dieselben wenig Raum ein und alle Arbeiten sind reinlich und leicht durchführbar. Dafür muss man aber den Uebelstand der Strömung der Flüssigkeit und der Schichtung der Lösung mit in den Kauf nehmen. Der erstere Uebelstand verursacht gerne die Bildung rinnenartiger Streifen, der letztere hat dagegen das ungleiche Anwachsen des Niederschlags in der Dicke zur Folge. — A. B. Hübl hat gefunden, dass die Badflüssigkeit an der Oberfläche 12,7 Proc. Kupfersulfat und 3,9 Proc. Schwefelsäure, 25 Centim. tief unter der Oberfläche 21 Proc. Kupfersulfat und 3,4 Proc. Schwefelsäure, und am Boden des Gefässes, das ist 45 Centim. tief unter der Ober-

1) Wochenschrift des niederösterr. Gewerbevereins 1888 S. 431.

fläche, 28,8 Proc. Kupfersulfat und 2,9 Proc. Schwefelsäure enthält. Man muss daher während der Niederschlagsarbeit täglich die Platten wechseln und umkehren, weil sie sonst in der tiefer gehängten Partie dicker und in der höher gelegenen Partie dünner im Kupferniederschlage anwachsen würden. Das k. k. militär-geographische Institut hat daher zu diesem Zwecke eine mechanische Rührvorrichtung, um die Dichte der Badflüssigkeit homogener zu erhalten, was jedoch den Nachtheil hat, dass ein feinkörniger Kupferschlamm aufgerührt wird und das Bad trübe macht. — Wie bekannt, löst der durch die Elektrolyse an der Anode auftretende Säurerest SO_4 eine entsprechende chemisch äquivalente Menge des Kupfers der Anode, doch ist die Lösung der Anoden-Kupferplatte bei diesem Processe niemals eine vollständige, sondern sie hinterlässt einen schlammartigen Rückstand, welcher mit der Zeit abfällt und sich am Boden des Gefässes sammelt. Wie die Untersuchungen dieses Schlammes durch Br. Hübl zeigten, besteht dieser Anodenrückstand aus mikroskopisch kleinen Kupferkrystallen, welchen die Eigenschaft zukommt, als negative Elektrode bei der Elektrolyse unverändert zu bleiben. Br. Hübl meint, dass sich die Moleküle dieses Schlammes wahrscheinlich in einem Zustande von Passivität befinden, welche durch eine unendlich dünne Schicht von Kupferoxydul bedingt ist. Die Anode zeigt jedoch nur dann diesen Rückstand, wenn selbe aus galvanischem Kupfer besteht, was mit der ganz eigenthümlichen krystallinischen Structur des elektrolytischen Kupfers zusammenhängt; aus gewalztem Kupfer hergestellte Anoden zeigen sehr wenig oder gar keinen solchen schlammigen Rückstand. — Dieser Anodenschlamm ist für den Galvanoplastiker sehr unangenehm, weil er in bewegten Bädern eine Trübung derselben zur Folge hat, sich dann Theilchen in den fallenden Metallniederschlag einbetten und damit die Güte des Niederschlages wesentlich geschädigt werden kann. In der Staatsdruckerei bringt man am unteren Theile der Anode eine Art Sack aus lichtem Tüllstoff an, in welchem sich dieser Schlamm sammelt und von Zeit zu Zeit aus dem Bade geschafft wird, wodurch diese Unzukömmlichkeit beseitigt erscheint. — Ein Hauptaugenmerk ist auf die galvanischen Bäder bezüglich ihrer Reinheit zu richten und müssen dieselben sorgfältig vor jeder Verunreinigung bewahrt werden, weil, wie die Erfahrung zeigt, oft schon Spuren fremder Körper Störungen hervorrufen oder aber die Qualität des Kupfers verschlechtern. — Wie Hauptmann Br. Hübl nachgewiesen hat, sind es insbesondere die organischen Stoffe, wie: Gelatine, Firniss, Lack u. s. w., welche da besonders störend wirken können. (Vgl. S. 320.)

Zur elektrochemischen Färbung von Metallen muss dasselbe nach A. Watt[1]) zunächst verkupfert werden; dies geschieht in einem Kupfervitriolbade mittels einer Daniell-Zelle, die man 5 Minuten oder etwas länger zersetzen lässt. Der Gegenstand wird in heissem

1) Electr. Rev. 1887; Elektrotechn. Zeitschrift 1888 S. 63.

Wasser abgespült und in eine 1proc. Lösung von Schwefelbaryum getaucht. Das Kupfer verdunkelt sich sofort und wird tief schwarz. Man bringt es in heisses, dann in kochendes Wasser, lässt trocknen und polirt den gut haftenden Ueberzug mit Leder. Lässt man nur Sekunden lang eintauchen, so gewinnt man sehr schöne braune Töne. Will man verschiedene Töne erzeugen, so bedeckt man die Stellen, welche gelb bleiben sollen, mit Paraffin, verkupfert dann leicht und trocknet. An den zu verdunkelnden Stellen trägt man mit einem Pinsel dann einen Brei von Juwelierroth auf, den man nach Bedarf mit Schwefelbaryum versetzt hat. Dann wird unter dem Wasserhahn der Brei mittels eines sehr weichen Pinsels sorgfältig abgewaschen. Sollte trotzdem der Brei das Kupfer da, wo es roth bleiben sollte, befleckt haben, so taucht man einen Augenblick in Cyankalium und darauf in kochendes Wasser, das auch das Paraffin entfernt. Auch Schwefelkalium oder Ammonium können benutzt werden.

Zur Herstellung guter Platinspiegel verwendet E. van Aubel[1]) eine mit etwas Glycerin versetzte Platinchloridlösung, welche auf der Platte verdunstet wird, worauf man den Niederschlag mit Spiritus abwäscht.

Um Kupfer mit einer schützenden Schicht von Cuprosulfocyanat zu überziehen, werden nach Angabe der Société industrielle et commerciale des mêtaux (D. R. P. Nr. 41984) in 100 Liter Wasser 10 Kilogrm. Rhodanammonium gelöst, dieser Lösung sodann 10 Kilogrm. Ammoniakflüssigkeit von 0,910 spec. Gew. und hierauf eine Auflösung von 3 Kilogrm. krystallisirtem Kupfersulfat in 9 Liter Wasser zugesetzt. In das entstehende Flüssigkeitsgemisch, welches Cuprosulfocyanat aufgelöst enthält, werden nun Gegenstände aus Kupfer oder dessen Legirungen ungefähr 1 Stunde lang eingetaucht. Nach Verlauf dieser Zeit werden die Gegenstände, welche sich inzwischen mit einem aus Cuprosulfocyanat bestehenden Ueberzug bedeckt haben, aus dem Bad herausgenommen, mit Wasser gut abgespült und getrocknet. An Stelle des Rhodanammoniums kann auch ein anderes wasserlösliches Rhodansalz bei der Herstellung des Cuprosulfocyanats verwendet werden. — Die schützende Schicht von Cuprosulfocyanat kann auch in der Weise auf dem Kupfer angebracht werden, dass fertiges Cuprosulfocyanat mit einer Kautschuklösung, einem Lack, Firniss oder ähnlichem Material vermischt und dann die Mischung auf das zu schützende Kupfer oder die Kupferlegirung aufgetragen wird.

Blauschwarze Kupferbeize für Messing erhält man nach B. Pensky[2]) durch Schütteln von 100 Grm. Kupfercarbonat mit 0,75 Liter Ammoniakflüssigkeit in geschlossenem Gefässe. Die Menge des Kupfercarbonats muss so gross sein, dass ein Niederschlag entsteht. Die so erhaltene Lösung wird mit etwa 0,25 Liter Wasser verdünnt und

1) Repert. de phys. 23 S. 537.
2) Zeitschrift f. Instrumentenk. 1888 S. 322.

ist sofort zum Gebrauch fertig, erzeugt aber meist nach einigen Tagen eine dunklere und schönere Färbung als im Anfang. Die rein gefeilten oder gedrehten Gegenstände bleiben in der Flüssigkeit liegen, bis sie die gewünschte Farbe zeigen. Gewalztes Blech und Draht, sowie gezogene Röhren, kurz Flächen, welchen durch mechanischen Druck Oxydschichten eingepresst sind, erhalten in der Regel kein gleichförmiges Ansehen. Bedingung für die Bildung des dunklen Ueberzuges ist der Zinkgehalt der Legirung, weshalb z. B. Rothguss (Kupferzinn), sowie Stellen, an welchen sich Zinnloth befindet, keinen Ueberzug erhalten. Ist die Beize bereits länger in Gebrauch, also schon viel Zink gelöst, so bildet sich zwar noch eine tiefschwarze Schicht auf dem Metall, welche indess stellenweise von der Metallfläche abspringt. Die Beize wird am besten an einem kühlen Orte in einem hohen Glasgefäss mit abgeschliffenem Rande aufbewahrt, welches man mittels ebener Glasplatte dicht abschliesst.

Herstellung eines schützenden Ueberzuges auf Stahl und Eisen. Nach W. T. Wells (Engl. P. 1888 Nr. 6872) wird der Ueberzug durch vereinte Einwirkung von Dampf und Kohlenoxyd bei Rothglut erhalten. Nachdem der Gegenstand in einer passenden Heizkammer mit Gasfeuerung auf dunkle Rothglut gebracht ist, wird er etwa $^1/_2$ Stunde lang der Einwirkung von Dampf allein, dann 1 Stunde lang der Einwirkung von Kohlenoxyd allein ausgesetzt. Diese vorbereitende Behandlung reinigt den Gegenstand, welcher nun bei derselben Temperatur etwa 5 Stunden lang in einer Atmosphäre gemischt aus Dampf und Kohlenoxyd erhalten und so mit einem nicht rostenden und schützenden Ueberzuge von Eisenoxyd versehen wird.

Rostschutz. In Port Chester wird nach H. Haupt[1]) im Grossen Eisen mit einem widerstandsfähigen Ueberzug versehen, indem nach Gesner's Angaben die betreffenden Stücke zunächst in Retorten bis zu einer passenden Temperatur erhitzt und dann eine Stunde lang der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt werden, welche in einem Ueberhitzer auf die Temperatur des Eisens gebracht sind. Darauf wird eine gemessene Menge Kohlenwasserstoffe mit Hülfe von Wasserdampf in die Retorten geführt, worauf man wiederum überhitzten Wasserdampf einleitet und hierdurch den Vorgang beendet. Während desselben sollen in den Retorten kein Ueberdruck und keine explosiven Gase vorhanden sein. Die so behandelten Eisenstücke werden mit einem Ueberzug versehen, welcher nur etwa $^1/_4$ der Galvanisirungskosten verursacht und die betreffenden Stücke gegen verdünnte Säuren u. dgl. äusserst widerstandsfähig macht. (Doch kaum neu; J. 1884. 253.)

Rostschutz. Nach Finkener[2]) scheinen die chemischen Eigenschaften der Eisenanstrichfarben bei der rostschützenden Wirkung

1) Journ. Frankl. 95 S. 418.
2) Mittheil. der K. Versuchsst. in Berlin 1888 S. 129.

keine Rolle zu spielen, da sich ein Menniganstrich mit der Zeit nicht merklich ändert. Der Farbüberzug ist nicht als undurchdringlich für Gase zu betrachten, geht doch in Folge der Aufnahme von Sauerstoff die Verharzung und mit dieser die Erhärtung bis in die untersten Schichten vor sich. Wenn aber dem ungeachtet ein Rosten des Eisens unter dem Anstrich nicht stattfindet, so wird das dem Umstande zuzuschreiben sein, dass der Ueberzug kein flüssiges Wasser durchlässt.

Ob Eisen, Stahl und Deltametall von saurem Grubenwasser angegriffen werden, hat die westfälische Kohlenwerkaktiengesellschaft Bonifacius[1]) dadurch geprüft, dass sie gleich grosse Stücke dieser Metalle 6 $^1/_2$ Monate lang in aus den Zechen gefördertes Wasser aufhängte. Der Gewichtsverlust betrug für Schmiedeisen 45,9 Proc., Stahl 45,5 Proc. und für Deltametall 1,2 Proc.

Als rostschützenden Ueberzug empfehlen A. Schaag und die Eisenwerke Gaggenau (D.R.P. Nr. 45 220) einen magnesiumhaltigen elektrolytischen Zinküberzug auf Eisen. Man löst auf 100 Kilogrm. Wasser ein Gemenge von 8 Kilogrm. schwefelsaurem Zink, 4 Kilogrm. schwefelsaurem Magnesium und 20 bis 30 Grm. Quecksilberchlorid oder ein anderes in Wasser lösliches Quecksilbersalz. Als Anode nimmt man eine Zinkplatte, welche der Kathode angemessen gross ist. Die Stromstärke regelt man ebenfalls nach der Grösse der Kathode und ist für 1 Quadratm. Flächengrösse etwa 25 Ampère $\times$ 2 Volt erforderlich. Zum Ueberziehen von geschliffenen und polirten Gegenständen mit einem Zinkmagnesiumüberzug löst man in siedendem Wasser ein Gemenge von 5 Th. schwefelsaurem Zink, 2 Th. schwefelsaurem Magnesium und 1 bis 4 Th. Chlorammonium, so viel als sich auflösen lässt, lässt erkalten und auskrystallisiren. Diese auskrystallisirten Doppelsalze von Zinkammoniak und Magnesiumammoniak benutzt man zur Herstellung eines Bades, und zwar auf 100 Kilogrm. Wasser 6 Kilogrm. dieser Doppelsalze und eine geringe Menge einer organischen Säure, so dass die Lösung etwas sauer reagirt; von den organischen Säuren sind hierzu die Citronen- und Weinsäure am besten geeignet. Als Anode benutzt man auch hier eine Zinkplatte von der Grösse der Kathode (?).

---

1) Glaser's Annal. 1887 S. 134.

Statistik.

Produktion der Bergwerke in den Jahren 1867 bis 1871 einschl. im Deutschen Zollgebiete und in den Jahren 1872 bis 1886 im Deutschen Reiche und Luxemburg.

Jahr	Steinkohlen.		Braunkohlen.		Steinsalz [1]).		Kalisalze.		Eisenerze.		Zinkerze [2]).	
	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark
1867	23 808	137 414	6 995	20 051	118	1 023	153	1 469	3 265	18 373	369	8 043
1868	25 705	145 791	7 174	20 006	145	1 086	181	1 793	3 634	19 388	370	7 614
1869	26 774	155 785	7 570	21 052	133	1 012	232	2 225	4 084	23 270	405	8 580
1870	26 398	163 537	7 605	22 053	113	962	292	2 628	3 839	24 113	367	6 946
1871	29 373	218 351	8 483	26 213	140	1 119	375	2 358	4 368	30 799	335	5 370
1872	33 306	296 668	9 018	29 496	145	1 216	490	5 645	5 896	42 372	420	8 617
1873	36 392	408 645	9 753	34 627	152	1 444	451	4 522	6 178	48 352	445	12 465
1874	35 919	387 188	10 740	39 232	162	1 383	430	3 519	5 138	28 594	451	11 109
1875	37 436	297 485	10 368	36 885	170	1 314	529	4 420	4 730	26 754	468	12 685
1876	38 454	263 678	11 096	38 442	170	1 214	581	4 670	4 712	23 624	584	13 007
1877	37 530	216 972	10 700	35 921	171	1 145	812	6 452	4 980	23 648	577	11 141
1878	39 590	207 916	10 930	34 459	208	1 363	770	6 448	5 462	26 317	597	11 423
1879	42 026	205 703	11 445	35 227	238	1 591	662	6 118	5 859	26 692	590	8 050
1880	46 974	245 665	12 145	36 710	272	1 805	666	6 783	7 239	34 454	633	11 980
1881	48 688	252 252	12 852	38 122	312	1 961	906	9 373	7 601	36 361	660	9 594
1882	52 119	267 859	13 260	36 156	322	2 108	1 201	11 673	8 263	39 182	695	11 912
1883	55 943	293 628	14 500	39 007	336	2 090	1 189	11 652	8 757	39 319	678	8 890
1884	57 234	298 780	14 880	39 578	345	1 940	969	10 445	9 006	37 543	632	7 819
1885	58 320	302 942	15 355	40 378	378	1 955	921	11 130	9 158	33 914	681	7 647
1886	58 057	300 728	15 626	40 222	444	2 150	705	7 752	8 486	29 643	705	7 722

1) Die Zahlen enthalten die ganze Steinsalzförderung einschl. den zur Umsiedung auf Salinen gekommenen Steinsalzmengen.
2) Für die Jahre 1868, 1869 und 1870 fehlt die Produktion Sachsens.

Jahr	Bleierze.		Kupfererze [1]).		Silber- und Golderze.		Schwefelkies und sonstige Vitriol- und Alaunerze.		Andere Bergwerks-Produkte [2]).		Summe aller Bergwerks-Produkte.	
	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark	Menge 1000 Tonnen	Werth 1000 Mark
1867	96	15 666	179	3 956	31	4 396	97	1 409	64	2 614	35 175	214 414
1868	95	15 690	202	5 050	28	4 714	116	1 746	39	2 079	37 689	224 957
1869	101	16 693	217	5 126	26	3 985	96	1 113	28	1 588	39 665	240 429
1870	106	16 676	207	4 860	25	3 970	120	1 256	17	1 216	39 090	248 217
1871	97	14 826	217	5 496	27	5 295	140	1 478	20	1 850	43 576	314 155
1872	94	15 032	282	7 067	25	5 123	192	2 067	37	2 365	49 905	415 668
1873	101	17 739	292	7 414	22	4 719	170	3 083	52	2 732	54 008	535 742
1874	104	18 275	263	6 485	24	4 750	175	2 741	53	2 389	53 457	505 660
1875	114	21 042	279	6 835	21	4 581	169	2 713	54	2 161	54 339	416 875
1876	121	20 387	305	7 125	23	4 383	149	2 234	53	1 906	56 197	380 670
1877	147	22 723	344	7 735	19	3 989	151	1 712	52	2 020	55 481	333 458
1878	153	21 063	374	8 567	16	3 389	136	1 413	59	1 909	58 289	324 267
1879	149	17 843	399	10 073	22	3 908	121	1 151	57	1 718	61 568	318 069
1880	160	19 122	481	11 995	21	3 812	134	1 208	68	2 028	68 791	375 512
1881	165	19 240	524	14 330	27	4 275	146	1 329	68	2 433	71 948	389 270
1882	178	20 621	567	14 721	23	4 331	182	1 849	64	2 187	76 873	412 899
1883	170	18 091	613	16 069	25	4 401	163	1 401	62	1 939	82 436	436 487
1884	163	15 740	593	18 147	25	4 819	164	1 334	66	2 127	84 077	438 272
1885	158	15 093	621	19 255	25	4 290	123	978	78	2 294	85 818	439 876
1886	159	15 919	496	14 415	21	4 478	116	907	99	3 086	85 154	430 547

1) Die Menge der gewonnenen Kupfererze ist für Sachsen bis zum Jahre 1870 einschliesslich bei den Gold- und Silbererzen eingerechnet.

2) Hierzu gehören: Graphit, Asphalt, Erdöl, Bittersalze, Boracit, Zinnerze, Quecksilbererze, Kobalterze, Nickelerze, Antimonerze, Arsenikerze, Manganerze, Uranerze und Wolframerze.

Produktion, Ein- und Ausfuhr an Roh-, Schweiss- und Flusseisen in Deutschland einschl. Luxemburg. (Vgl. S. 156.)

Tonnen = 10 hk = 1000 kg.

	Roheisen-			Produktion		Eisen- und Stahlfabrikate	
	Produktion	Einfuhr	Ausfuhr	Schweisseisenfabrikate	Flusseisen- bez. Stahlfabrikate	Einfuhr	Ausfuhr
1850	295 346	127 894	8 662	144 812	10 211	16 979,9	13 866,5
1855	365 942	145 003	10 049	308 209	30 411	30 903,5	20 337,9
1860	587 024	150 327	11 718	490 778	35 256	26 376,—	27 523,3
1865	524 591	143 286	19 305	652 309	95 314	28 202,—	46 489,5
1870	1 391 124	229 334	109 825	932 365	235 046	48 895,—	129 427,3
1875	2 029 389	606 379	322 223	1 102 813	347 337	124 107,—	242 135,—
1880	2 729 038	232 195	207 776	1 358 470	660 591	64 893,—	737 041,—
1881	2 914 009	244 601	245 497	1 421 792	897 425	66 589,—	849 046,—
1882	3 380 806	283 009	186 938	1 586 153	1 074 806	41 451,—	787 027,—
1883	3 469 719	274 821	259 014	1 571 410	1 060 592	43 074,—	788 613,—
1884	3 600 612	264 501	230 008	1 592 961	1 188 499	48 314,—	763 957,—
1885	3 687 434	215 973	213 534	1 504 972	1 202 090	45 461,—	772 607,—
1886	3 528 658	164 865	250 681	1 415 611	1 376 356	41 852,—	864 889,—
1887	3 880 918	157 102	212 294	1 507 092	1 685 406	53 868,—	947 320,—

Produktionen an Roheisen der Hauptindustriestaaten in den letzten 30 Jahren.

Tonnen.

Jahr	Grossbritannien	Verein. Staaten von Nordamerika	Deutschland	Frankreich	Belgien	Schweden	Oesterreich-Ungarn	
1860	3 828 496	1 014 079	395 741	797 932	319 943	—	312 554	
1865	4 743 360	1 026 793	771 903	989 972	470 767	?	?	
1870	5 869 601	2 054 024	1 155 591	923 842	565 234	293 277	402 953	
1875	6 265 218	2 487 961	2 029 389	1 416 397	540 473	343 551	454 574	
1880	7 600 229	4 735 847	2 729 038	1 733 102	610 000	405 713	465 518	
1885	7 182 367	5 060 212	3 687 434	1 630 648	712 876	464 737	620 000	
1886	6 762 455	6 255 043	3 528 658	1 507 850	701 277	442 457	485 313	Oesterreich allei
1887	7 324 731	7 924 041	3 880 918	1 610 851	754 481	445 000	?	

Die Produktion von Flusseisen, dargestellt mit dem Thomasverfahren, betrug vom 1. November 1886 bis 31. October 1887 in:

Belgien und anderen Ländern . .	60 959	Tonnen
Frankreich	174 271	"
Luxemburg und Oesterreich etwa .	200 000	"
England	364 526	"
Deutschland	902 496	"

in Deutschland also $2^1/_2$ Mal so viel wie in England. (Stahleisen 1888 S. 675.)

Die Gesammt-Goldproduktion der Erde, von etwa 200000 Kilogrm. (700 Mill. Mark) im Jahre 1862 ist auf etwa 177000 Kilogrm. (473 Mill. Mark) im Jahre 1882 gesunken. Gold ist von den wichtigsten Metallen das einzige, bei welchem eine Minderproduktion in diesem Zeitraume zu verzeichnen ist, und dadurch, sowie durch Einführung der Goldwährung in Deutschland zum werthvollsten Metalle geworden, indem es im Preise die selteneren Metalle, Platin u. s. w. überstiegen hat. (Berg- u. hüttenm. Ztg. 1888 S. 317; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 687.)

Gegenüber den mannigfach gehegten Befürchtungen vor einer Goldnoth führt der Londoner „Economist“ aus, dass für das laufende Jahr eine Zunahme der Goldproduktion zu erwarten sei. In Californien und Columbien seien grössere Goldmengen gewonnen worden als im vorigen Jahre, in Süd- und Centralamerika, namentlich in Brasilien, Mexiko, Venezuela und der argentinischen Republik ergebe sich eine bedeutende Zunahme; am meisten haben aber die britischen Besitzungen Mehrerträge geliefert, besonders Victoria und Neu-Südwales, und die Minen von Queensland, die in ihrer Produktion zurückgegangen waren, lieferten in den letzten Monaten ebenfalls gebesserte Erträge. Dazu kommt, dass auch das südliche Indien, welches 1887 für das ganze Jahr 62000 Pfd. Sterl. Gold producirte, in den neun Monaten des laufenden Jahres bereits 90000 Pfd. Sterl. ergab und für das ganze Jahr etwa 130000 Pfd. Sterl. in Aussicht stellt. Ganz besondere Bedeutung legt das Blatt der Goldproduktion von Südafrika bei, welches den grössten Fortschritt aufweise und bestimmt zu sein scheine, eines der grossen Goldproduktionsländer der Welt zu werden. Zwar ist die Verwendung britischen Kapitals in den südafrikanischen Goldfeldern bisher im Allgemeinen unproduktiv gewesen; aber es ist nichtsdestoweniger Thatsache, dass in ausgedehnten Landstrichen, besonders in den Distrikten De Kaap und Witwatersrand, sich die Goldfundstätten als aussergewöhnlich reich und ergiebig erwiesen haben, indem ein grosser Theil des Quarzes eine Ausbeute von über vier Unzen Gold aus der Tonne ergibt. Im Jahre 1885 wurde die Goldausfuhr aus Südafrika mit 69543 Pfd. Sterl. bewerthet, i. J. 1886 war der Werth bis auf 133534 Pfd. Sterl. und i. J. 1887 auf 235937 Pfd. Sterl. gestiegen. Für die ersten sechs Monate des laufenden Jahres erreichte die Ausfuhr die Höhe von etwa 390000 Pfd. Sterl. und spätere Berichte eröffnen die Aussicht, dass die Jahresproduktion nicht weit hinter einer Million Pfd. Sterl. zurückstehen dürfte, das ist 750000 Pfd. Sterl. mehr als im vorausgegangenen Jahre. Der Vollständigkeit halber ist noch die Morgan-Mine in „gallant little Wales“ zu erwähnen, welche 7009 Unzen Gold lieferte und ihre Gesammtproduktion bis zum Jahresschlusse bis auf 10000 Unzen oder 38750 Pfd. Sterl. zu bringen verspricht. Im Ganzen schätzt das Blatt die Zunahme der diesjährigen Goldproduktion gegen das Vorjahr für die britischen Besitzungen allein auf etwa 1 Mill. Pfd. Sterl. Wie die Produktion anderer Länder sich schliesslich stellen wird, bleibt abzuwarten; man dürfe indess die Gesammtproduktion immerhin zwischen $20^1/_2$ und 21 Mill. Pfd. Sterl. voraussetzen, so dass dieselbe diesmal der Ziffer von 1885 (20,72 Mill. Pfd. Sterl.) ungefähr gleichkommen dürfte. (Oesterreich. Handelsmuseum vom 1. Nov. 1888.)

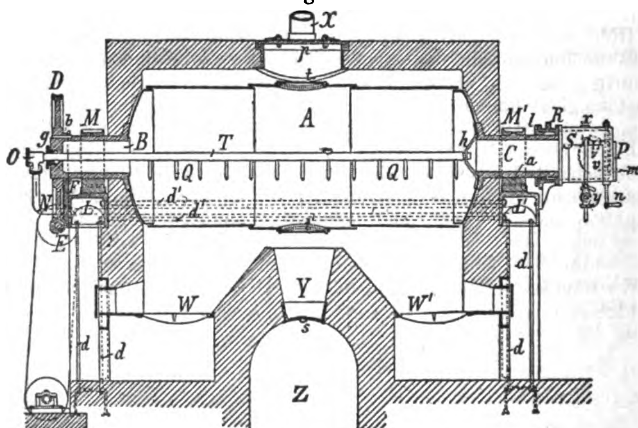
III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Schwefel.

Ch. Dubois (D. R. P. Nr. 41718) empfiehlt zur Gewinnung des in schwefelhaltigen Erden, Mineralien u. s. w. enthaltenen Schwefels und zur Sublimirung des Rohschwefels eine drehbare Retorte mit Zuführung von überhitztem Wasserdampf. Die Vorrichtung besteht aus einem drehbaren Metallbehälter *A* (Fig. 116), an dessen beiden Enden die hohlen Achsen *B* und *C* befestigt sind; diese ruhen in den auf den Trägern *L* und *L*¹ befestigten

Fig. 116.



Lagern *M* und *M*¹. Die Träger sind in dem den Behälter *A* umgebenden Mauerwerk mittels Stangen und Bolzen *dd*¹ befestigt. In der Mitte des Behälters *A* befinden sich zwei gegenüberstehende Oeffnungen *t* und *t*¹, welche zur Einführung und Entleerung der zu behandelnden Stoffe dienen. Auf der Achse *B* ist ein mit einer Kehle *b* versehenes Schraubenrad *D* aufgekeilt, welches durch ein auf dem Träger *L* befestigtes, in die Kehle *b*

eintretendes Stück *F* fest in seiner Lage gehalten und durch die endlose Schraube *E* getrieben wird. — Mitten in der Gewölbedecke befindet sich die Füllöffnung *p* und zwei andere mit Schornstein *X* versehene Oeffnungen. Die Heizung geschieht durch die Feuerungen *W* und W^1, die Entleerung durch den mit Schiebethür *s* versehenen Trichter *Y* in den Raum *Z*. — Der durch das im Feuerungsraum liegende Rohr *N* zugeführte Wasserdampf tritt überhitzt bei *O* in das Rohr *T*, welches am andern Ende durch eine Querschiene *h* getragen wird. Die abgezweigten Röhrchen *Q* sind nach unten gerichtet. Der Austritt der erzeugten Gase und Dämpfe findet durch die mit Stopfbüchse *R* nebst Stopfbüchsendeckel *l* versehene hohle Achse *C* statt, dann durch die zur Dampfvertheilung nach dem Hauptrohr *P* und einem Zweigrohre *v* vorgesehene Büchse *S*. Auf der unteren Seite ist ein mit Hahn versehenes, zur Entnahme von Proben bestimmtes Röhrchen *y* vorgesehen. In *S* befindet sich ausserdem ein Doppelschieber *V*, welcher vermittels des auf der Achse *m* aufgekeilten Hebels *n* das eine oder andere der Rohre *P* und *v* schliesst.

Zur Gewinnung von Schwefel aus Kupferkies, Zinkblende u. dgl. will C. F. Claus (Engl. P. 1887 Nr. 6909) diese Erze mit überhitztem Wasserdampf behandeln und den entwickelten Schwefelwasserstoff mit Luft gemischt zu Schwefel reduciren.

Nach Versuchen von O. Rössler[1]) ist Stangenschwefel fast frei von Säuren. Schwefelblumen enthalten Schwefligsäure in ziemlicher Menge (100 Grm. etwa 3,142 Kubikcentim.), welche theilweise schon zu Schwefelsäure oxydirt sein kann. Die Schwefligsäure ist auf den einzelnen Theilchen durch Capillarkräfte verdichtet, weshalb sie auch ausserordentlich dem Auswaschen widersteht. Zur Zerstörung von Pilzen auf Pflanzen dürften sie am besten von allen Schwefelsorten geeignet sein, da sie allein Schwefligsäure enthalten, welche bekanntlich sehr zerstörend auf lebende Pflanzenzellen wirkt. Die Wirkung der Schwefligsäure dauert lange an, da nur allmählich durch den Regen und Thau die Säure losgelöst werden kann. In medicinischer Beziehung müssen auch Schwefelblumen die wirksamste Form des Schwefels sein, da sie allein die selbst in kleinen Mengen kräftig wirkende Schwefligsäure enthalten. — Schwefelmilch enthält verhältnissmässig viel unterschweflige Säure (100 Grm. etwa 0,15 Grm.). Ihre Darstellung geschieht aus Schwefelmetallen, die stets unterschwefligsaures Salz enthalten, woher auch die unterschweflige Säure stammt. Diese hält sich in der Schwefelmilch, wohl in Folge des Capillardruckes, unter dem sie steht, sehr lange. Die Wirkung der Schwefelmilch muss in Folge dessen eine ganz andere, viel schwächere sein, als die der Schwefelblumen. Zur Zerstörung von Pilzen kann sie überhaupt wegen ihres höheren Handelspreises nicht in Betracht kommen. Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsupersulfür war nicht nachzuweisen.

1) Archiv der Pharm. 225 S. 845.

Die Gewinnung des Schwefels aus Sodarückstand mittels Kalkofengasen nach A. M. Chance[1]) verdient nach G. Lunge[2]) die grösste Beachtung. Bekanntlich hat Chance das von Schaffner und Helbig erfundene, aber nie im fabrikmässigen Maassstabe ausgeführte Verfahren zur Gewinnung des Sodarückstands-Schwefels unter Vermittelung von Magnesiumchlorid (vgl. J. 1883. 258) in den Jahren 1882 und 1883 mit grosser Thatkraft und bedeutendem Kapitalaufwande (mehr als 200 000 Mark) in die wirkliche Praxis eingeführt. Es war ihm gelungen, die Kosten des Verfahrens so weit zu verringern, dass sie, einschliesslich der Patentgebühr, einem Preise von 3 d. „per Einheit“ des Schwefels in der Tonne spanischen Pyrits entsprachen, während der damalige Verkaufspreis das Doppelte, also 6 d. „per Einheit“ war (d. h. z. B. für 48proc. Pyrit: 6×48 d. = 24 sh. für 21 Centner Pyrit). Angesichts dessen setzten im Herbst 1883 die vereinigten Pyritgesellschaften ihren Preis auf die Hälfte herunter und gingen mit den Hauptfabriken mehrjährige Lieferungsverträge zu diesem Preise ein, was selbstverständlich dahin führte, dass Niemand die grossen Kosten der Einrichtung des neuen Verfahrens auf sich nehmen wollte, und auch Chance selbst den Betrieb desselben wieder einstellte. — Eine Hauptschwierigkeit hatte darin bestanden, dass die Zersetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd zu Wasser und Schwefel auch mit den von Schaffner und Helbig angegebenen Verbesserungen keine glatte Operation war; Chance hatte daher im Wesentlichen nur die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure im Grossen durchgeführt. Die Arbeit auf Schwefel selbst wurde inzwischen durch das später noch näher zu erwähnende Verfahren von Claus (J. 1884. 267) zu einer im Grossen vortheilhaft durchführbaren Operation gemacht. Chance setzte seine Versuche unermüdlich fort und kam endlich nach 5 Jahren ununterbrochener Arbeit zum Ziel. Was Gossage zuerst i. J. 1837 versucht hatte, die direkte Zersetzung von Sodarückstand mit Kohlensäure, wobei er aber nach seinen eigenen Worten dreissig Jahre seines Lebens und ein Vermögen eingebüsst hatte, das führte Chance genau 50 Jahre später aus, und zwar mit derselben billigen Quelle von, freilich sehr unreiner Kohlensäure, welche auch Gossage im Sinn gehabt hatte, nämlich mit Kalkofengasen. — Ehe ihm aber dieses gelang, arbeitete er nach Vereinbarung mit C. F. Claus dessen in den englischen Patenten Nr. 3608 von 1882, Nr. 5070, 5985, 5959 und 5960 von 1883 beschriebenes Verfahren weiter aus, was erst nach 4 Jahren in vollständig befriedigendem Maasse gelang. Folgendes ist eine kurze Beschreibung der von Chance durchgeführten Form des Verfahrens, welches die Ausführung der Reaction

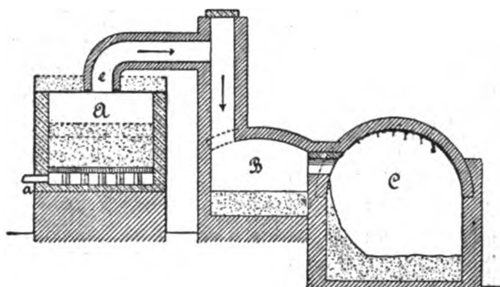


$$H_2S + O = H_2O + S$$

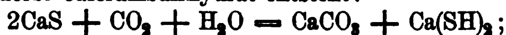
1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 187 u. 247.

zum Zweck hat. — Nach vielen Versuchen gelang dieses dadurch, dass der Schwefelwasserstoff, gemischt mit einer obiger Zersetzungsgleichung genau entsprechenden Luftmenge durch Rohr *a* (Fig. 117) unter den durchbrochenen Rost des kreisrunden Ofens *A* geleitet wird. Das Gasgemisch durchzieht eine Lage von Ziegelbrocken und darüber eine Schicht von Eisenoxyd, welches die Oxydation des Schwefelwasserstoffes vermittelt. Die bei der Reaction entwickelte Wärme reicht aus, die Kammer *A* auf Dunkelrothglut zu erhalten, so dass die Umsetzung fast vollkommen ist. Das Gemenge von Schwefeldampf, Wasserdampf und Stickstoff entweicht durch Rohr *e* in die gemauerten Kammern *B* und *C*. Der sich am Boden der ersteren sammelnde flüssige Schwefel wird zeitweilig abgelassen; in dem Raum *C* lagern sich Schwefelblumen ab. Die entweichenden Gase werden zur Beseitigung der noch darin enthaltenen kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure durch einen Reiniger geleitet, bevor sie in die atmosphärische Luft entweichen.

Fig. 117.



Da der Erfolg dieses Verfahrens in erster Linie davon abhängt, dass die Menge des Sauerstoffs genau äquivalent mit derjenigen des Schwefelwasserstoffs ist, die Procentigkeit des letzteren aber bei Anwendung von unreiner Kohlensäure ausserordentlich schwankend ist, so kam es in erster Linie darauf an, die letztere von möglichst reicher und constanter Beschaffenheit zu erhalten. Dies gelang durch Benutzung der bei der Ammoniaksoda gemachten Erfahrungen, wobei man im besten Falle Kalkofengase von 30 Proc. Kohlensäuregehalt erzielt. Selbst hiermit bekam man aber bei allen früheren Versuchen zur Zersetzung des Sodarückstandes nur Gasgemische mit sehr schwankenden Mengen von Schwefelwasserstoff und natürlich mit sehr grosser Beimengung von fremden Gasen. Chance ist es nun gelungen, diese Beimengung bedeutend zu verringern und sehr constant zu machen, so dass man nunmehr mit Sicherheit auf Schwefelsäure oder auf Schwefel arbeiten kann. Er bedient sich dabei der schon seit längerer Zeit bekannten, auch von Opl und von Miller (J. 1884. 307) benutzten Reaction, wonach die Kohlensäure auf Schwefelcalcium in Gegenwart von Wasser in der Art wirkt, dass zuerst Calciumsulfhydrat entsteht:



$$2CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + Ca(SH)_2;$$

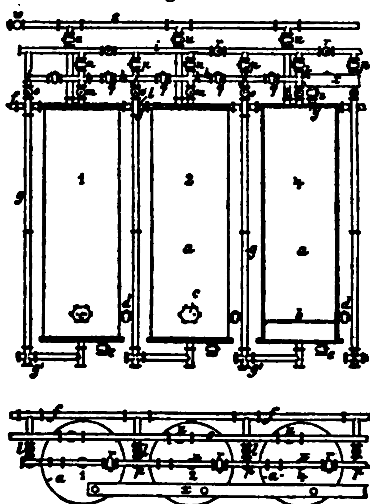
erst bei Ueberschuss von Kohlensäure wird das Sulfhydrat zersetzt und sämmtlicher Schwefelwasserstoff ausgetrieben:



$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S.$$

Zur praktischen Ausführung wird der Sodarückstand mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, den man zur Entfernung der gröberen Theile durch ein Sieb gehen lässt und wird in diesem Zustande in hohe Cylinder eingeführt, durch welche Kalkofengase hindurchgepumpt werden. Eine Batterie von 7 Cylindern, 4,5 Meter hoch und 1,8 Meter im Durchmesser, genügt zur Behandlung des Rückstandes von der wöchentlichen Verarbeitung von 300 Tonnen Sulfat. Die Kohlensäure gelangt durch Rohr *f* (Fig. 118) und weiter durch *g* in die einzelnen Cylinder unter den Siebboden *b*. Zur Verbindung der einzelnen Cylinder in der Reihenfolge 1, 2, 3 ... dient Rohr *h*, und Rohr *i* zur Verbindung derselben in umgekehrter Reihenfolge. Das Schwefelwasserstoffgas wird durch Rohr *s* nach dem Gasometer geleitet. Zur Herstellung der verschiedenen Verbindungen und Verschlüsse dienen noch die Hähne *l*, *o*, *m*, *q*, *n*, *r* und *u*, zum Reinigen und Entleeren der Cylinder die Hähne *d* und *e*. Zu einem beständigen Betrieb sind mindestens drei Cylinder nothwendig: der erste wird frisch gefüllt, der zweite liefert das Schwefelwasserstoffgas, während der dritte das Gas in die Luft austreten lässt. In dem ersten Gefässe wird die Kohlensäure zunächst den freien Kalk sättigen, und dann, nach den obigen Reactionen, Schwefelwasserstoff austreiben. Letzterer trifft, indem er in weitere Gefässe fortgetrieben wird, auf neuen Sodarückstand und wird dort unter Bildung von Calciumsulfhydrat absorbirt:

Fig. 118.



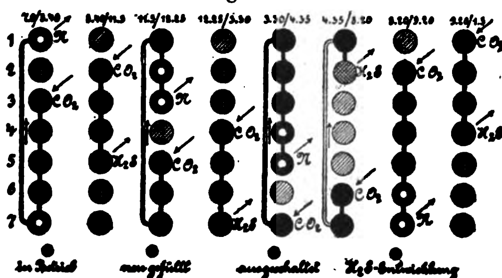


$$CaS + H_2S = Ca(SH)_2$$

so dass eine Zeit lang die entweichenden Gase nur Spuren von CO_2 und H_2S enthalten und mithin in die Luft gelassen werden können, wobei man sie zur Sicherheit durch einen Eisenoxyd- oder Kalk-Reiniger gehen lässt. Auf diesem Wege kann man sich also einer bedeutenden Menge von nutzlosen Gasen entledigen. Natürlich wird mit der Zeit auch hier Schwefelwasserstoff in mehr als Spuren erscheinen. Man merkt dies daran, wenn in einem der Zwischengefässe das beim Oeffnen eines Hahnes ausströmende Gas schon genug Schwefelwasserstoff enthält, um sich entzünden zu lassen. Dann wird die Gasleitung umgestellt; man schliesst die Ableitung aus dem letzten Gefässe an der Luft und öffnet die Leitung aus dem Zwischengefässe, in dem eben schon ein an

Schwefelwasserstoff reiches Gas vorhanden ist, zu einem Gasometer. In dieses werden sie eingeleitet, so lange sie noch genügend reich an Schwefelwasserstoff sind. Hat dies aufgehört, so schliesst man wieder ab, und da inzwischen der Sodarückstand in den ersten Gefässen vollständig entschwefelt, herausgenommen und durch frischen Rückstand ersetzt worden ist, so kann der Process von vorn anfangen, wobei natürlich die ersten Gefässe jetzt zuletzt an die Reihe kommen. Fig. 119 gibt davon eine bildliche Darstellung. Während z. B. von 7 Uhr bis 8,40 Stickstoff entweicht, wird in den nächsten 2 Stunden 25 Minuten das an Schwefelwasserstoff reiche Gas in den Gasometer geleitet.

Fig. 119.



Das Einleiten von Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis das klare Filtrat aus den Cylindern beim Zusatz von Bleisalz keine Reaction mehr gibt. Der Rückstand besteht jetzt hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk in Schlammform mit 2,5 bis 3 Proc. Natron im Zustande von Bicarbonat, welches zu nützlicher Verwendung kommt, wenn man diese Masse zum Sodaschmelzen benutzt. Eine andere nützliche Verwendung ist diejenige für Cement, und in beiden Hinsichten ist der Rückstand tauglicher als derjenige des Schaffner-Helbig-Verfahrens, wie es die folgenden Analysen zeigen (s. Tabelle S. 392).

Das von diesem Rückstande ablaufende Wasser ist rein genug, um es überall weglaufen zu lassen; man benutzt es am besten, um frischen Sodarückstand damit zu Brei anzumachen. Im Original sind mehrere Analysen desselben gegeben, wonach er folgende Bestandtheile enthält (umgerechnet auf Gramm im Liter):

Alkalinität vorhanden als $NaHCO_3$, berechnet als Na_2O	6,63—8,61
Alkalische Erden, berechnet als $CaCO_3$	1,50—2,16
Gesammtschwefel	0,22—1,11
Schwefel als Sulfate	Spuren—0,01
„ „ Thiosulfate	0,05—0,23
„ „ Sulfide	0,00
Kieselsäure	0,00—0,08
Thonerde, Eisenoxyd	Spuren

Der Schwefelwasserstoff wird in einem Gasbehälter von 15 Meter Durchmesser und 4,2 Meter wirksamer Höhe, mit einem Inhalt von etwa 850 Kubikm. aufgesammelt, dessen Sperrwasser durch eine Schicht von hochsiedendem Steinkohlentheeröl von der Luft vollständig abgeschlossen ist. Die Zusammensetzung des Gases schwankte bei 8 Ana-

	Kalkrückstand vom Schaffner-Helbig-Verfahren 1883				Desgl. vom Chance-Verfahren 1888		
Calciumcarbonat	75,62	79,32	76,48	71,14	84,79	87,16	86,32
Calciumsulfat	4,60	3,89	4,62	4,52	0,36	0,49	0,36
Calciumchlorid	0,36	0,25	0,30	1,51	—	—	—
Calciumsilicat	—	—	—	—	1,91	2,30	2,35
Magnesiumcarbonat	0,60	1,77	0,70	—	1,34	1,03	1,07
Magnesia	2,50	1,67	2,85	3,20	—	—	—
Magnesiumchlorid	0,88	0,78	1,70	2,58	—	—	—
Natriumcarbonat	—	—	—	—	0,45	0,55	0,63
Natriumsulfat	—	—	—	—	0,07	0,21	0,07
Natriumsilicat	—	—	—	—	1,47	1,42	1,00
Thonerde	0,96	0,80	0,76	0,94	1,19	1,47	1,35
Schwefeleisen	—	—	—	—	1,05	0,71	0,99
Eisenoxyd	2,30	2,60	1,34	1,07	—	—	—
Koks	5,80	3,72	3,00	3,80	4,06	2,06	2,98
Sand	—	—	—	—	0,97	0,56	0,85
Kieselsäure	0,50	0,30	1,12	3,45	—	—	—
Schwefel (freier)	—	—	—	—	0,45	0,54	0,40
Feuchtigkeit (bei 100°)	—	—	—	—	0,58	0,39	0,34
Verbund. Wasser u. Verlust	4,65	4,30	6,00	6,00	1,31	1,11	1,29
Chemisch geb. Kieselsäure	—	—	—	—	1,71	1,89	1,72
Schwefelsäure (SO_3)	—	—	—	—	0,25	0,41	0,25
Schwefel als Sulfid	—	—	—	—	0,38	0,26	0,36
Desgl. frei	—	—	—	—	0,45	0,55	0,40
Soda löslich	0,95	0,85	0,70	1,75	0,26	0,32	0,37
Desgl. unlöslich					0,75	0,72	0,51

lysen innerhalb 4 Tagen nur von 32,3 bis 34,0 H_2S und 1,10 bis 2,0 CO_2 (bei Anwendung von Kalkofengasen mit 27,0 bis 29,1 Proc. CO_2). — Dasselbe brennt beim Anzünden ohne weiteres; die Hitze genügt zum Betriebe des Gloverthurms und ausserdem zur Concentration von Säure in auf den Ofen gesetzten Bleipfannen. Der Kammerraum ist derselbe wie bei Pyritbrennern, und der Salpeterverbrauch schwankt von 1,15 bis 1,44 Proc. der producirten Säure, berechnet als SO_3. — Bei mehrmonatlichem Betriebe eines vollständigen Bleikammersystems hat man auf diesem Wege 90 Proc. des der Analyse nach in dem Sodarückstand enthaltenen Schwefels gewonnen. 5 Proc. wurden verloren als Schwefeleisen, als SO_2 und H_2S bei der Hauptoperation durch zufällige Lecke u. dgl.; 5 Proc. blieben in den ausgesiebten gröberen Theilen, die man durch verbesserte Einrichtungen noch ausnutzen wird. — Von dem dem Gasbehälter entnommenen Schwefelwasserstoff werden 98 bis 99 Proc. als Schwefelsäure wiedergewonnen. Die Säure ist vollständig frei von Arsen, enthält nur eine kleine Spur Eisen und ist fast farblos. Vom November 1887 bis zum 3. März 1888 waren in der Versuchseinrichtung über 3000 Tonnen Sodarückstand verarbeitet und wöchentlich etwa 40 Tonnen Schwefelsäure, berechnet als SO_3, erzeugt worden. — Die Kosten des Processes sind äusserst gering. Die Anlage-

kosten betragen nur die Hälfte derjenigen für das Schaffner-Helbig-Verfahren. Der Arbeitslohn ist für alles zusammen geringer als derjenige für das Brechen und Karren von Pyrit, für Bedienung der Pyritöfen und Wegfahren der Abbrände. Abgesehen von dem für das Pumpen der Kalkofengase erforderlichen Dampfe wird überhaupt gar kein Brennmaterial verbraucht. Ein Sodafabrikant, welcher entweder kaustische Soda oder Chlorkalk fabricirt, braucht für jede dieser beiden Operationen schon mehr Aetzkalk, als der zur Behandlung des Sodarückstandes nöthigen Menge von Kalkofengasen entspricht. Die Patentgebühr beträgt 1,8 sh. für 1 Tonne des Sulfats. Brock (von der Firma Sullivan u. Co.) schätzt die Gesammtkosten des Schwefels auf 1 d. per Einheit, d. i. etwa $8^1/_2$ Mark für 21 Centner oder 1067 Kilogrm. — Die durch das Chance'sche Verfahren zu erzielende Ersparniss ist am besten zu würdigen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass gegenwärtig in England etwa 300 000 Tonnen Pyrit zur Leblancsodafabrikation gebraucht werden, dessen Schwefel jetzt in die so unerträglichen Sodarückstandshaufen übergeht. Würde man, wie Chance hofft, in Zukunft den Pyritschwefel von den Bergwerksgesellschaften umsonst bekommen und den Sodarückstand dann nach dem combinirten Chance'schen und Claus'schen Verfahren auf Elementarschwefel verarbeiten, so bekäme man daraus in England jährlich 100 000 Tonnen Schwefel, wovon 30 000 bis 40 000 im Lande verbraucht und das Uebrige zur Ausfuhr verfügbar sein würde. Hierzu ist zu bemerken, dass i. J. 1887 aus Sicilien 312 446 Tonnen ausgeführt wurden, wovon allein 88 593 Tonnen nach Amerika gingen.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

Schwefelwasserstoff lässt sich nach E. W. Parnell und J. Simpson (D. R. P. Nr. 44 312) auch mit der aus Feuerungen stammenden verdünnten Kohlensäure herstellen, wenn man die Behandlung des in Lösung befindlichen Schwefelammoniums in der Weise vornimmt, dass man so lange die verdünnte Kohlensäure einleitet, bis Schwefelwasserstoff zu entweichen beginnt; es soll dadurch eine beträchtliche Menge Kohlensäure gelöst werden, während die wirkungslosen Gase entweichen. Das theilweise mit Kohlensäure gesättigte Schwefelammonium wird dann der weiteren Einwirkung verdünnten Kohlensäuregases oder (bei Darstellung möglichst reinen Schwefelwasserstoffes) der Einwirkung reinen Kohlensäuregases ausgesetzt, wobei sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine Ammoniumcarbonatlösung bildet. Dieser Schwefelwasserstoff wird zu einer weiteren Verwendung aufgefangen. — Da im ersten Theile der genannten Behandlung die entwickelten Gase gewöhnlich einen geringen Procentsatz an Schwefelwasserstoff enthalten, so empfiehlt es sich, dieselben durch einen mit Eisenoxyd angefüllten Reinigungsapparat oder durch angefeuchtetes Schwefelcalcium zu leiten, so dass der Schwefelwasserstoff vor dem Uebertritt der Gase in die

Atmosphäre zurückgehalten wird. — Die genannten Behandlungen gelangen am besten in zwei Behältern zur Ausführung, von denen der erstere unmittelbar oder unter Vermittelung eines Reinigungsapparates mit der Atmosphäre oder mit den erwähnten Reinigungsapparaten in Verbindung steht, während der zweite Behälter mit einem Gasometer zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff verbunden ist. Auch kann der eine Behälter mit Verbindungsröhren ausgerüstet werden, welche nach Bedarf entweder nach der Atmosphäre oder nach dem Gasometer geöffnet werden können.

Zur Entwicklung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff empfiehlt Cl. Winkler[1]) Schwefelbaryum. Man verwendet auf 100 Th. Schwerspath 25 Th. Steinkohlenpulver und 20 Th. Kochsalz. Schwerspath und Kohle werden fein gemahlen, dann wird das Kochsalz zugesetzt, das Gemenge unter Zugabe von wenig Wasser zu einer schwach feuchten, sich in der Hand eben etwas ballenden Masse angemacht und diese in Thontiegel von beispielsweise 25 Centim. Höhe und 10 Centim. Weite eingerammt. Nach dem Trocknen in gelinder Wärme gibt man etwas grobe Steinkohle obenauf, versieht die Tiegel mit Deckel, verstreicht die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Scharmotte und Thon und erhitzt nun mehrere Stunden lang bis zum beginnenden Weissglühen, worauf man die Hitze zurückgehen lässt, die Tiegel aus dem Ofen nimmt und nun rasch erkalten lässt. — Beim Umstürzen der Tiegel erhält man das Schwefelbaryum in Gestalt steinharter, gesinterter Kegel, die zwar etwas Schwindung zeigen, im Uebrigen aber die Tiegelform beibehalten haben. Durch kräftige Hammerschläge lassen sich diese Kegel zu festen, dichten Stücken zerschlagen, welche im Kipp'schen Apparat in Berührung mit verdünnter Salzsäure überaus leicht und gleichmässig Schwefelwasserstoff entwickeln, wobei sie völlig in Lösung übergehen und höchstens einen geringen kohligen Rückstand hinterlassen.

Ueber die Haltbarkeit von Schwefelwasserstofflösungen im Laboratorium stellte D. Lindo[2]) Versuche an, indem er reines Wasser, welches mit geringen Mengen Kampher, Borsäure oder Thymol versetzt war und Mischungen von Glycerin und Wasser mit Schwefelwasserstoff sättigte und den Schwefelwasserstoff nach der Sättigung und nach Ablauf gewisser Zeitabschnitte in den klaren Flüssigkeiten bestimmte. Lindo mischte 5 bis 12 Kubikcentim. 5proc. Silbernitratlösung in einem Becherglase mit 10 Kubikcentim. Wasser und 10 bis 15 Kubikcentim. Ammoniak, liess 5 bis 10 Kubikcentim. der Schwefelwasserstofflösung zufliessen, erwärmte auf dem Wasserbade, sammelte das ausgeschiedene Schwefelsilber, wusch es und bestimmte sein Gewicht, ohne erst eine Reduction mit Wasserstoff vorzunehmen, da die Ergebnisse beider Verfahren übereinstimmen sollen. Bei den mit Schwefelwasserstoff gesättigten Mischungen von Glycerin und Wasser liess sich

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 26.
2) Chemic. News 57 S. 173.

das oben beschriebene Verfahren nicht anwenden, da die Ergebnisse — eine Folge von Zersetzungen des Glycerins — viel zu hoch ausfielen. In diesen Fällen ersetzte Lindo das Silbernitrat durch Arsenigsäure, welche mit kohlensaurem Alkali gelöst und dann mit Salzsäure versetzt worden war. Geringe Mengen Kampher und Thymol scheinen die Oxydation des Schwefels etwas zu verlangsamen; die fortschreitende Gehaltsabnahme wird jedoch durch diese Stoffe und auch durch Borsäure in keiner Weise verhindert.

Schwefligsäure und Schwefelsäure.

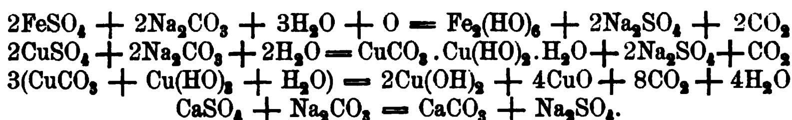
Schwefelkiesuntersuchung. Zur maassanalytischen schnellen Bestimmung des Schwefels in gerösteten Pyriten nach dem Verfahren von Russel und Scurfield verfährt man im Laboratorium der Newcastle Chemical Works nach den Angaben von J. Watson [1]) in folgender Weise: 1. Bestimmung des Gesammtschwefels. 2 Grm. Natriumbicarbonat werden mit 5,16 Grm. der gepulverten Probe in einem Platin-, Nickel- oder Porzellantiegel mit einem unten ausgeplatteten Glasstab gemischt und 5 bis 10 Minuten lang mit kleiner Flamme erhitzt. Man bricht die gesinterte Masse mit Hülfe eines Drahtes los und verhindert hierdurch das Verbleiben eines unoxydirten Kernes von Schwefeleisen in derselben. Man erhitzt jetzt 10 bis 15 Minuten lang stark, vollendet hierdurch die Oxydation, welche sich wesentlich durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt:



$$2FeS_2 + 15O + 4Na_2CO_3 = Fe_2O_3 + 4Na_2SO_4 + 4CO_2.$$

Den Inhalt des Tiegels bringt man in ein Becherglas, gibt Wasser hinzu, kocht 15 Minuten lang, filtrirt, wäscht aus, fügt dem Filtrate einige Tropfen Methylorange hinzu und bestimmt das unzersetzt gebliebene Alkali mit titrirter Salzsäure, wovon 1 Kubikcentim. 0,02 Grm. Na_2O = 0,0258 Grm. Schwefel entspricht. Zieht man nun die jetzt verbrauchten Kubikcentim. Salzsäure von denen ab, welche 2 Grm. Carbonat entsprechen und theilt die Differenz durch 5, so findet man die in der Probe enthaltenen Proc. Schwefel. — Zur Bestimmung des löslichen oder unwirksamen Schwefels erhitzt man 5,16 Grm. der gepulverten Probe mit 5 Kubikcentim. Sodalösung, wovon 1 Kubikcentim. = 0,05 Grm. Na_2O enthält, kocht 15 Minuten lang, filtrirt, wäscht aus, titrirt das Filtrat mit der bereits erwähnten Salzsäure. Man findet nun den Gehalt der Probe an löslichem Schwefel in Proc., wenn man die für 5 Kubikcentim. der Sodalösung erforderlichen Kubikcentim. Salzsäure um die vermindert, welche nach dem Kochen zum Zurücktitriren erforderlich sind und die Differenz durch 5 theilt (vgl. J. 1882. 323). — Beim Vermischen und Kochen der Probe mit kohlensaurem Natron finden die folgenden Vorgänge statt:

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 305.



$$2FeSO_4 + 2Na_2CO_3 + 3H_2O + O = Fe_2(HO)_6 + 2Na_2SO_4 + 2CO_2$$
$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = CuCO_3 . Cu(HO)_2 . H_2O + 2Na_2SO_4 + CO_2$$
$$3(CuCO_3 + Cu(HO)_2 + H_2O) = 2Cu(OH)_2 + 4CuO + 8CO_2 + 4H_2O$$
$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Die Differenz zwischen dem Gesammtschwefel und dem löslichen Schwefel ergibt den, welcher als Sulfid in der Probe ist und bei richtiger Oxydationsleitung während des Röstprocesses mit für die Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht werden konnte (vgl. J. 1887. 493).

Bei Bestimmung des Arsens in Schwefelkiesen wurden von H. Fresenius[1]) 9,8852 Grm. des fein gepulverten Minerals mit der zehnfachen Menge einer innigen Mischung von 2 Th. reinem kohlensaurem Natron und 1 Th. reinem salpetersaurem Kali gemengt, mit etwas der Mischung bedeckt und vorsichtig geschmolzen, und zwar des grossen Volumens wegen in 2 Posten. Kohlensaures Natron und Salpeter waren selbstverständlich geprüft und arsenfrei befunden worden. Die Schmelzen wurden mit Wasser ausgekocht und die alkalische Lösung von dem Rückstande abfiltrirt. Dieser wurde wiederholt mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron ausgekocht, bis das zuletzt ablaufende Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr lieferte. Die so erhaltenen Waschwasser wurden mit dem Filtrat vereinigt, der Rückstand aber einstweilen aufbewahrt. — Filtrat und Waschwasser wurden mit arsenfreier Salzsäure neutralisirt, dann wurde ein Theil des Rückstandes in Salzsäure gelöst und zugefügt. Nun versetzte man mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron, bis nur noch schwach sauer und fügte dann reinen, arsenfreien, kohlensauren Kalk in geringem Ueberschuss zu. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Nachdem das Filtrat entsprechend concentrirt worden war, wurde es mit Salzsäure angesäuert und der Sicherheit halber Schwefelwasserstoff eingeleitet, welcher aber keinen Niederschlag hervorbrachte. Der durch den kohlensauren Kalk ausgefällte Niederschlag wurde in 20proc. Salzsäure gelöst und die Lösung in eine mit Kühler und Vorlage verbundene Retorte gebracht. In demselben Apparat war bereits mit der bei der Untersuchung angewandten Salzsäure und dem Eisenchlorür ein blinder Versuch ausgeführt worden, welcher kein Arsen ergeben hatte. — Von dem geprüften Eisenchlorür wurde nun ein genügender Ueberschuss zugesetzt und destillirt, bis das Volum der Flüssigkeit in der Retorte auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen vermindert war. Aus dem Filtrat wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das Arsen durch Schwefelwasserstoffgas als Dreifachschwefelarsen ausgefällt. Nachdem eine Prüfung des Destillationsrückstandes die Anwesenheit von Eisenchlorür ergeben hatte, wurde wieder 20proc. Salzsäure zugesetzt und nochmals destillirt. Dieses wurde so oft wiederholt, bis das Destillat nach dem Verdünnen mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag mehr lieferte, was nach dreimaliger Destillation der Fall war. Die aus den drei ersten Destillaten erhaltenen Niederschläge

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 34.

von Dreifachschwefelarsen wurden auf einem gewogenen Filter gesammelt, nach dem Auswaschen zunächst mit Alkohol, hierauf mit reinem, frisch rectificirtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit Alkohol behandelt, dann getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten 0,0209 Grm. As_2S_3, entsprechend 0,129 Proc. Arsen. — Nunmehr wurde der aufbewahrte, beim Auskochen der Schmelze erhaltene Rückstand in 20proc. Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung in dem bisher benutzten, vorher sorgfältig gereinigten Apparat unter Zusatz von geprüftem Eisenchlorür in beschriebener Weise der Destillation unterworfen. Nur das erste Destillat lieferte einen, zwar nicht erheblichen, aber immerhin nicht zu vernachlässigenden Niederschlag von Dreifachschwefelarsen im Gewicht von 0,0021 Grm., entsprechend 0,013 Proc. Arsen im Schwefelkiese. Somit bietet das Schmelzen gegenüber der direkten Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrom oder durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keine Vortheile (vgl. J. 1887. 491 u. 495).

Selbstentzündung von Schwefelkies lediglich durch seine Oxydation beobachtete de Catelin[1]).

Zur Verarbeitung der Pyrite wird durch dieselben nach J. Hargreaves und T. Robinson (Engl. P. 1886 Nr. 5681) heisse Luft gepresst, um Schwefligsäure zu erhalten, dann Chlorwasserstoff, um werthvolle Metalle löslich zu machen.

Zur Herstellung von flüssiger Schwefligsäure aus Röstgasen u. dgl. lässt man das Gasgemenge durch Rohr *a* (Fig. 120) in den Thurm *b* treten, der mit Koksstücken gefüllt ist, und in welchem beständig ein Sprühregen kalten Wassers herab-

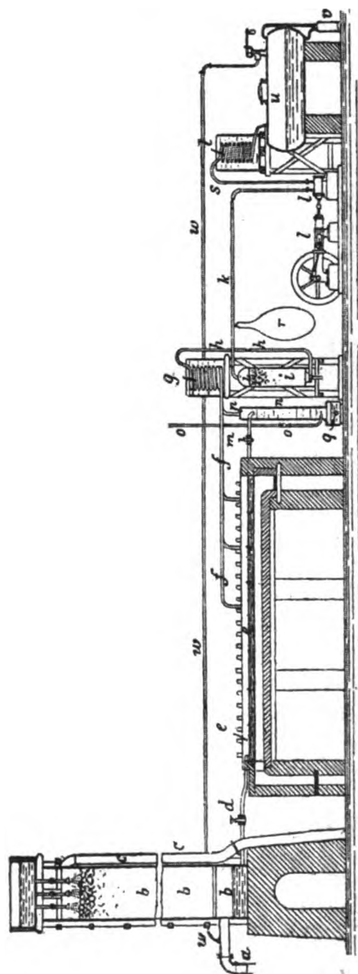


Fig. 120.

1) Compt. rend. de la Soc. de l'ind. min. Aug. 1887.

rieselt, wodurch die Schwefligsäure vollkommen gelöst wird. Die nicht gelösten Gase (Stickstoff und Sauerstoff) treten durch das Rohr *c* aus. Die wässrige Lösung von Schwefligsäure fliesst beständig durch das Rohr *d* in eine Reihe geschlossener Bleipfannen *e*, in welchen sie bis zum Siedepunkt erhitzt wird. Die dabei entweichenden Dämpfe von Schwefligsäure gelangen durch das Rohr *f* in die Kühlschlange *g*, welche von kaltem Wasser umgeben ist, und von hier durch das Rohr *h* in den Kessel *i*, welcher mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt ist oder in welches Schwefelsäure eingespritzt wird, um die Schwefligsäure vollkommen von Wasser zu befreien. Von dem Kessel *i* kommen die Gase durch das Rohr *k* in die Pumpe *l*. — Die Flüssigkeit in den Bleipfannen *e*, welche noch geringe Mengen Schwefligsäure in Lösung enthält, gelangt behufs weiterer Behandlung durch das Rohr *m* in den Behälter *n*, in welchem Bleidrahtnetze angebracht sind, und fliesst hier in Form eines Sprühregens einem Dampfstrahl entgegen, welcher durch das Rohr *o* eingeführt wird. Die dadurch freiwerdenden Dämpfe von Schwefligsäure werden durch das in das Rohr *f* mündende Rohr *p* abgeführt, durchziehen ebenfalls die Kühlschlange *g* und den Kessel *i* und vereinigen sich in der Pumpe *l* mit den übrigen Schwefligsäuredämpfen. — Das in der Schlange *g* verflüssigte Wasser fliesst durch das Rohr *p* in den Behälter *n* zurück und wird mit dem übrigen Inhalt des Behälters *n* bei Bedarf durch das Rohr *q* abgelassen. — Um den Druck in der Einrichtung zu regeln, ist der Taffetsack *r* in das Rohr *k* eingeschaltet, wobei die Bewegung der Pumpe *l* nach der Grösse dieses Sackes geregelt wird. Die in der Pumpe *l* gepressten Gase treten durch das Rohr *s* in die Kühlschlange *t* und werden dort verflüssigt. Aus der Kühlschlange *t* fliesst die Säure in den Kessel *u*, aus welchem sie in starke, zur Versendung geeignete Flaschen *v* abgelassen wird. — Um die mitgeführten Gase (Sauerstoff und Stickstoff) gelegentlich abführen zu können, ist an den Kessel *u* ein mit Ventil versehenes Rohr *w* angeschlossen, durch welches dieselben in den Absorptionsthurm *b* geleitet werden [1]).

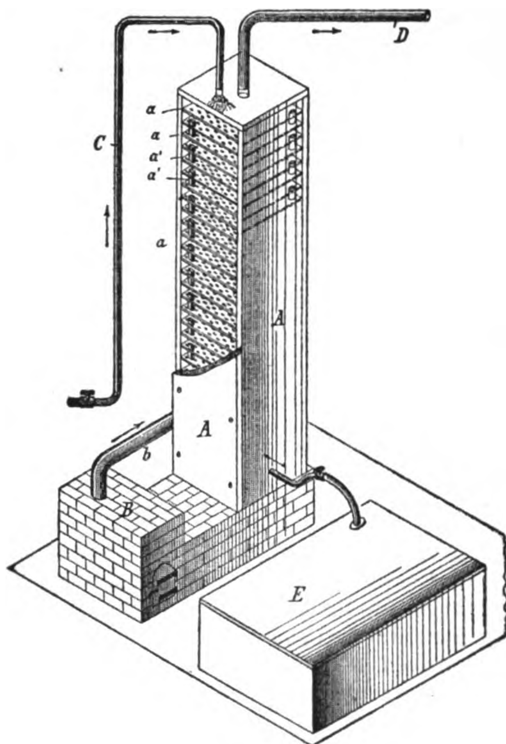
Obiges Verfahren ist wesentlich dasselbe, wie es H ä n i s c h und S c h r ö d e r (J. 1884. 271) angegeben und auf der Zinkhütte zu Hamborn bei Oberhausen ausgeführt wird (J. 1886. 267). Die Schwefligsäure wird von hier aus in Kesselwagen von 100 Hektokilogrm. Inhalt oder sogen. Bomben von 5 Hektokilogrm. Inhalt verschickt und vortheilhaft in Z u c k e r f a b r i k e n zur Saturation, sowie nach A. F r a n k [2]) in P a p i e r f a b r i k e n zur Herstellung von sogen. Sulfitstoff verwendet. (Vgl. J. 1887. 497.)

S c h w e f l i g s ä u r e l ö s u n g f ü r H o l z z e l l s t o f f f a b r i k a t i o n wollen R. P. P i c t e t und G. L. B r e l a z (D. R. P. Nr. 41 703) dadurch herstellen, dass die im Schwefel- oder Pyritofen *B* (Fig. 121) entwickelten Gase durch Rohr *b* in den rechteckigen Holzkasten *A* geleitet

1) Paper Trade Journ. 1888.
2) Papierztg. 1887 S. 1782.

werden. Das durch Rohr *C* zugeführte Wasser rieselt über die mit Ueberlauf a_1 versehenen Siebplatten *a*, die gebildete Schwefligsäurelösung fliesst in den Behälter *E* ab, während die nicht gelösten Gase durch Rohr *D* entweichen. — Bei Verwendung dieser Flüssigkeit werden zwei Kocher verwendet, von denen aber jedesmal nur einer geheizt wird. Beide werden mit der Schwefligsäurelösung gefüllt; die auf den Inhalt des einen Kochers wirkende Hitze treibt aus letzterem die Schwefligsäure aus, welche durch ein im oberen Theil des Kochers angebrachtes Rohr nach dem Boden des anderen, nicht geheizten Kochers übergeleitet wird. Die Flüssigkeit des letzteren löst das Gas, während das seines Gases entledigte Wasser am Boden des geheizten Kochers abfliesst. Letzterer wird dann von neuem mit einer schwachen Flüssigkeit angefüllt, die ebenfalls ihr Gas an den nicht erhitzten Kocher

Fig. 121.



abgibt, dessen Inhalt sich also mit dem gesammten, im anderen Kocher entwickelten Schwefligsäuregase bereichert. Auf diese Weise nimmt die Flüssigkeit des nicht geheizten Kochers einen Concentrationsgrad von ungefähr 10 Proc. an, was für ihre weitere Verwendung als genügend erscheint. — Vor Beginn der Sättigungsarbeit wird der nicht geheizte Kocher mit der zu behandelnden Masse Holz angefüllt, worauf dann die Holzfasern allmählich mit der Schwefligsäure der nach und nach reicher gewordenen Lösung getränkt werden und sich die Gewinnung des Holzzellstoffes in bekannter Weise (J. 1884. 1147) vollzieht. Ist die Einwirkung beendigt, so vertauscht man die beiden Kocher, indem man die Heizung des vorher geheizten Kochers unterbricht, ihn von neuem mit schwacher Lösung anfüllt und den Boden desselben mit dem oberen Theile des anderen Kochers in Verbindung

setzt, wodurch aus demselben alle während des Erhitzens angesammelten Schwefligsäuredämpfe übergeführt werden, um dann den behandelten Holzzellstoff ohne Ausdünstung herausnehmen zu können. Vorher hat man eine neue Füllung zu behandelnder Holzstücke in den anderen Kocher eingebracht, in welchem dann von neuem eine Erhitzung durch Dämpfe erfolgt, die zuerst von dem Rückstande der vorhergehenden Erhitzung, dann aber beim Durchleiten der schwachen Flüssigkeit durch den Kocher entwickelt wurden, der geheizt und in dem eine zu diesem Zweck genügende Wärme aufrecht erhalten wird.

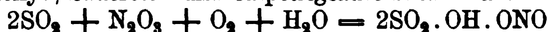
Reagenspapier zum Nachweise geringer Mengen freier Schwefligsäure erhält man nach A. Frank[1]) durch Kochen von 2 Grm. Weizenstärke mit 100 Kubikcentim. Wasser und Zumischen einer Lösung von 0,2 Grm. jodsaurem Kalium in 5 Kubikcentim. Wasser. Mit dieser Flüssigkeit wird das Papier getränkt.

Durch Schwefligsäure einer Zellstofffabrik beschädigtes Gras bez. Heu (vgl. S. 337 u. J. 1887. 501) ergab nach E. Mach und Portele[2]) folgende Untersuchungsergebnisse (berechnet auf Trockensubstanz):

	Rohasche Proc.	Kohlensäuregehalt derselben Proc.	Schwefelsäuregehalt derselben Proc.
Heu, stark beschädigt	8,92	6,19	10,87
„ etwas „	10,10	6,28	8,10
„ nicht „	10,52	7,16	5,41
„ „ „	9,25	6,66	5,93

Schwefligsaurer Kalk, welcher namentlich in Oberschlesien bei der Unschädlichmachung der aus Zinkblenderöstöfen entweichenden Gase in grossen Mengen gewonnen wird, ist nach E. Jensch[3]) von grosser Bedeutung für die Landwirthschaft, da er auf thierischen Dünger gestreut, das Entweichen von Ammoniak besser verhindert als Kainit und Gyps.

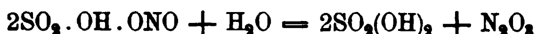
Theorie des Bleikammerprocesses. G. Lunge[4]) widerlegt die Theorie von Raschig[5]), welcher der Dihydroxylaminsulfonsäure eine wesentliche Rolle beim Bleikammerprocess zuschreibt. Lunge verwirft ferner alle Theorien der Schwefelsäurebildung, welche auf der Reduction der Salpetergase zu Stickstoff fussen. — Die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer beruht der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Diese tritt aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Salpetrigsäure zusammen:



$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2.OH.ONO$$

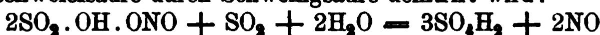
und wird gleich darauf, indem sie auf überschüssiges Wasser trifft, in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt:

1) Papierztg. 1888 S. 178.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 53.
3) Chem. Industrie 1888 S. 169.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 67 u. 3223.
5) J. 1887. 503; Liebig's Annal. 248 S. 123.



$$2SO_2.OH.ONO + H_2O = 2SO_2(OH)_2 + N_2O_3$$

welches mit Wasser zusammen von neuem Salpetrigsäure bildet und den Process von vorn beginnen lässt. Dabei ist es nicht absolut nöthig anzunehmen, dass N_2O_3 als Gas existiren könne; will man jedoch das Gegentheil annehmen, so zwingen freilich die Kammergasanalysen bei jeder Theorie zu der nicht sehr wahrscheinlichen Annahme, dass gar kein Theil des durch den Zerfall von N_2O_3 entstehenden Stickoxyds Zeit finde, sich durch den in ungeheurem Ueberschuss vorhandenen Sauerstoff zu oxydiren, ehe es von neuem mit Schwefligsäure in Reaction tritt. Bei der geringen Wahrscheinlichkeit hiervon ist die Annahme vorzuziehen, dass das N_2O_3 auch in Gasform existirt und die bekannte gelbrothe Farbe des Kammergases bewirkt. — Für den vorderen Theil des Kammersystems muss diese Theorie noch dahin erweitert werden, dass hier ein Theil der Nitrosylschwefelsäure durch Schwefligsäure denitrirt wird:



$$2SO_2.OH.ONO + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO$$

und dass das auf diesem Wege gebildete Stickoxyd mit Sauerstoff, Schwefligsäure und Wasser direkt Nitrosylschwefelsäure bildet:



$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2.OH.ONO$$

Als Nebenreaction kann letztere auch noch durch Einwirkung von (ursprünglich eingeführter oder frisch gebildeter) Salpetersäure auf Schwefeldioxyd entstehen:



$$SO_2 + NO_2.OH = SO_2.OH.ONO$$

Die direkte Bildung von Schwefelsäure aus Schwefligsäure durch Reduction von NO_2 und N_2O_3:



$$SO_2 + NO_2 + H_2O = SO_4H_2 + NO$$



$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = SO_4H_2 + 2NO$$

geht gewiss nur in unbedeutendem Grade vor sich, obwohl man in neuerer Zeit fast allgemein diese Reactionen für die eigentlichen Hauptreactionen gehalten hat. Um so mehr muss hervorgehoben werden, dass schon i. J. 1812 H. Davy die Bildung der Kammerkrystalle als ein nothwendiges Zwischenglied des Bleikammerprocesses aufgefasst hat, dass ihm darin verschiedene ältere Chemiker, z. B. L. Gmelin und zuletzt Cl. Winkler gefolgt sind; aber seitdem war man fast durchgängig wieder davon abgegangen. Lunge's jetzige Ansichten über den Haupttheil des Kammerprocesses weichen davon nur in einem, allerdings wesentlichen, Stücke ab. Während sie nämlich Alle als weiteres Zwischenglied des Processes die Bildung von Stickoxyd und Untersalpetersäure annehmen und das Stickoxyd sich durch Luftsauerstoff zu Untersalpetersäure oxydiren lassen, hat Lunge nachgewiesen, dass diese Annahme nicht nur überflüssig, sondern ganz auszuschliessen ist. Untersalpetersäure kommt im normalen Kammerprocesse gar nicht vor, und Stickoxyd tritt nur Anfangs durch eine sekundäre Reaction auf, um darauf in die direkte Condensationsreaction:

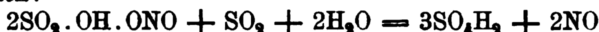


$$2SO_2 + NO_2.OH = SO_2.OH.ONO$$

einzutreten. Er fasst eben den Kammerprocess nicht als eine abwechselnde Reduction und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine

Condensation der Salpetrigsäure, oder auch des Stickoxydes, mit Schwefligsäure und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und Wiederabspaltung der Salpetrigsäure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser. — Lunge bespricht dann die abnormen Erscheinungen, welche zuweilen im Kammerprocesse auftreten. Bekanntlich entsteht unter gewissen Umständen Stickoxydul als Reactionsprodukt von Schwefligsäure auf Salpetrigsäure. Diesem Vorgange wird wohl allgemein der „chemische“ Verlust von Salpeter bei der Schwefelsäurefabrikation zugeschrieben, gegenüber den „mechanischen“ Verlusten durch unvollständige Absorption im Gay-Lussacthurm, durch den Stickstoffgehalt der Kammersäure u. s. w. Dass die Reduction des Stickoxyds unter sehr ungünstigen Umständen sogar bis zu Stickstoff gehen kann, ist theoretisch nicht zu leugnen, für die Praxis aber ganz unerwiesen. Zuerst von R. Weber, dann von Lunge (J. 1881. 163) ist bestimmt nachgewiesen worden, dass die Reduction von Stickoxyd durch Schwefligsäure zu N_2O nur bei Gegenwart von Wasser oder einer verdünnteren Schwefelsäure eintritt, als sie in der Bleikammer vorkommt. Daher kann in dieser eine Bildung von N_2O nur an solchen Stellen geschehen, wo ein Ueberschuss von Wasser vorhanden ist; dies ist aber nur an wenigen Stellen der Fall, und bei guter Arbeit ist der „chemische“ Verlust an Salpeter sehr gering, wahrscheinlich unter 0,5 Th. Salpeter auf 100 Schwefel. — In der Praxis führt eine andere abnorme Reaction häufig zu weit mehr Salpeterverlusten, nämlich die Bildung von Untersalpetersäure im letzten Theile des Kammersystems. Diese bewirkt das Auftreten von Salpetersäure in der Bodensäure der letzten Kammer, aber nicht, oder nur selten, in der „Nitrose“ des Gay-Lussacthurms, weil sie hier durch den Koks, vielleicht auch unter Mitwirkung der letzten Spuren von Schwefligsäure reducirt wird. In der Praxis will man unter solchen Umständen auch wahrnehmen, dass aus dem Gay-Lussacthurm unabsorbirte rothe Dämpfe entweichen. Lunge (J. 1884. 285) hat gezeigt, dass die Bildung von NO_2 ganz unabhängig von der Menge des anwesenden Sauerstoffs ist, und dass sie sowohl bei abnorm niedrigem, wie bei normalem und bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt auftritt. Ihr Auftreten wird nur verursacht durch eine abnorm grosse Zufuhr von Salpeter. Alsdann ist der Schwefelsäurebildungsprocess beendigt, noch ehe die Gase die Kammern verlassen haben; im letzten Theile des Systems ist kein Nebel von Schwefelsäure, noch auch eine merkliche Menge von Schwefligsäure mehr vorhanden. Jetzt fehlen also die Bedingungen, wie sie oben für den normalen Process entwickelt worden sind. Die Salpetrigsäure, welche jetzt keine Stoffe mehr antrifft, mit denen sie stabile Verbindungen eingehen kann, dissociirt sich nun allmählich in dem grossen Luftüberschusse und oxydirt sich in demselben theilweise zu NO_2. Das NO_2 tritt in Reaction mit der Bodensäure und gibt mit dieser gleiche Moleküle Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Ein anderer Theil des NO_2 geht natürlich mit den Austrittsgasen in den Gay-Lussacthurm, und man hat früher behauptet, dass sie hier von der Schwefelsäure nicht absorbirt werde. Dies ist zwar als durchaus irrig

erwiesen worden; aber es ist leicht zu verstehen, dass der für gewöhnlich ausreichende Koksthurm gerade unter solchen Umständen nicht genügend wirkt, weil ja jetzt ein Ueberschuss von Salpetergasen da ist, auf den er nicht berechnet ist, weshalb etwas Salpetergas in die Luft gehen wird. Das wäre also der abnorme Kammergang bei Ueberschuss von Salpetergasen. — Viel ungünstiger ist der Verlauf des Kammerprocesses bei ungenügender Zufuhr von Salpeter, sei es, dass man von vorn herein zu wenig davon anwendete, oder dass in Folge von nicht ausreichender Grösse des Gay-Lussacthurms die Wiedergewinnung der Salpetrigsäure zu unvollständig von statten geht. Alsdann wird die Bildung von Schwefelsäure im hinteren Theile des Systemes ebenfalls stocken, aber nicht, wie im vorigen Falle, weil die Schwefligsäure schon erschöpft wäre, sondern weil noch zu viel davon vorhanden ist. Jetzt muss also an dieser unrichtigen Stelle eine Denitrirung der Nitrosylschwefelsäure nach:



$$2SO_2.OH.ONO + SO_2 + 2H_2O = 3SO_4H_2 + 2NO$$

vor sich gehen, und es wird viel Stickoxyd gebildet, wodurch die Kammeratmosphäre ihre gelbrothe Farbe theilweise, in ganz schlimmen Fällen vollständig, einbüsst. In allen Fällen sinkt hier zugleich die Temperatur weit unter die für ein Kammersystem normale, d. h. für den Schwefelsäureprocess günstige; daher wird trotz der Anwesenheit von viel Sauerstoff die Verbindung von Stickoxyd und Schwefligsäure nur träge stattfinden. Oft wird daher auch noch Wasser im Ueberschuss in der Kammerluft sein, und es ist dann gar kein Grund mehr vorhanden, warum nicht das Stickoxyd mit Sauerstoff und dem Wasser Salpetersäure bilden sollte, welche, da hier die Temperatur viel niedriger und denn doch viel weniger Schwefligsäure als im vorderen Theile des Kammersystems vorhanden ist, theilweise unreducirt in die Bodensäure gelangt und damit die Kammeratmosphäre noch ärmer macht. Trotzdem ist die Bodensäure nicht „salpetrig“ im Sinne des Fabrikanten, d. h. sie entwickelt mit warmem Wasser keine rothen Dämpfe, weil es an Nitrosylschwefelsäure fehlt. Ebenso wird, da jetzt Schwefligsäure vorherrscht und in der Kammerluft fast gar keine Schwefelsäure, sondern nur noch Wasser vorhanden ist, die Bildung von Stickoxydul in hohem Grade eintreten müssen. Dies bedeutet natürlich einen völligen Verlust von Salpeter; aber ebenso verloren ist die in der Bodensäure enthaltene Salpetersäure, wenn man die Säure direkt verbraucht, und das noch unverändert in den Gay-Lussacthurm gelangende Stickoxyd. Zwar trifft dieses hier noch immer mit Sauerstoff zusammen; aber nicht allein ist dessen Menge verhältnissmässig geringer als sonst, sondern die ja noch überschüssige Schwefligsäure wirkt hier am unrechten Orte denitrirend und kann selbst schon vorhandene Nitrosylschwefelsäure noch zerstören. Das aus dem Thurm entweichende Stickoxyd bildet beim Austritt an die Luft rothe Dämpfe, während die „Laterne“ des Thurmes weiss ist, wie man oft beobachten kann. Alles zusammen führt nicht nur zu grossem Verlust an Schwefligsäure, also schlechtem Ausbringen an Schwefelsäure, sondern auch zu

grossem Verlust an Salpeter und potenzirt fortschreitende Verarmung der Kammern an ihrem Kapital von Sauerstoffüberträgern. Daher die bekannte, neuerdings von Eschellmann (J. 1884. 297) wieder festgestellte Erscheinung, dass, wenn man zu sehr am Salpeter gespart hat und obige „Krankheit“ der Bleikammern eingetreten ist, man ein Mehrfaches des „ersparten“ Salpeters zugeben muss, um auf einen normalen Zustand zurückzukommen. — Wesentlich ist es bei diesen Vorgängen, dass sie sich am Ende des Kammersystems abspielen. Dies erklärt, warum das Stickoxyd nicht die Reaction



$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2.OH.ONO$$

eingeht, obwohl selbst bei schlechtem Kammergange wohl fast immer noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, um die Schwefligsäure in H_2SO_4 überzuführen. Aber erstens ist hier die Temperatur schon zu niedrig, vermuthlich weit unter dem Optimum, da ja die Hauptreaction sich gerade an der heissesten Stelle des Systemes vollzieht; zweitens ist jetzt nicht mehr Zeit genug dafür gegeben, dass die nur in einer grossen Menge von Stickstoff vertheilten Moleküle von Sauerstoff in genügender Menge mit den übrigen Stoffen zusammentreffen können; lange ehe der Sauerstoff ganz erschöpft ist, kommt das Gasgemenge am Ende des Systemes an, und es entweichen daselbst Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, alle vertheilt in einem grossen Ueberschuss von Stickstoff, und daher unverbunden, in die äussere Luft. — Nichts ist in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation bestimmter erwiesen, als dass der Process nur bei grossem Ueberschuss von Sauerstoff und von Salpetrigsäure (welcher letztere im Gay-Lussacthurm grösstentheils wiedergewonnen wird) regelrecht von statten geht; bei geringerem Ueberschuss geht stets Schwefligsäure in die Luft. Selbst bei grösstem Ueberschuss von Sauerstoff ist eine absolut vollständige Oxydation der Schwefligsäure nicht möglich, und scheint man an der praktisch besten Grenze angelangt, wenn die Austrittsgase etwa noch 0,5 Proc. der ursprünglich vorhandenen Schwefligsäure enthalten (vgl. J. 1882. 240). Wir haben es hier mit einer jener umkehrbaren Reactionen zu thun, deren Gang nur durch bestimmte äussere Bedingungen, namentlich durch Massenwirkung einer der Bestandtheile, nach einer bestimmten Richtung hin gelenkt, aber selten auch dann absolut vollständig gemacht werden kann. Bei Ueberschuss von Sauerstoff und Salpetrigsäure überwiegen die Condensationsreactionen:



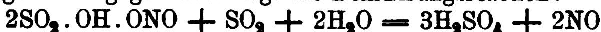
$$2SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2SO_2.OH.ONO$$

und



$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_2.OH.ONO$$

also das als Hauptreaction des ganzen Processes bezeichnete Zusammentreten von SO_2, N_2O_3 und O (bez. von SO_2, NO und mehr O) und H_2O zu SO_2 OH ONO; bei einem, wenn auch nur relativen Ueberschuss von Schwefligsäure dagegen überwiegt die Denitrirungsreaction:



$$2SO_2.OH.ONO + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

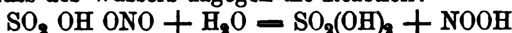
durch welche die Kammerkrystalle von Schwefligsäure wieder in H_2SO_4 und NO gespalten werden. Das Stickoxyd kann am Ende des Systems

nicht weiter in Reaction treten und entweicht somit unbenutzt nach aussen, da der Gay-Lussacthurm es nicht zurückhalten kann. Diese umkehrbare Reaction entspricht ja der, dass bei Ueberschuss von Schwefelsäure die Reaction:



$$SO_4H_2 + NOOH = SO_2\,OH\,ONO + H_2O,$$

bei Ueberschuss des Wassers dagegen die Reaction:



$$SO_2\,OH\,ONO + H_2O = SO_2(OH)_2 + NOOH$$

zu Stande kommt. Im Bleikammerprocess ist mithin ein verhältnissmässig grosser Ueberschuss von Sauerstoff und Salpetrigsäure ebenso nothwendig, wie im Hochofenprocess ein grosser Ueberschuss von Kohlenoxyd, damit von den beiden Reactionen:



$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$



$$2Fe + 3CO_2 = Fe_2O_3 + 3CO$$

die erstere Sieger bleibt. — Nun erklärt es sich, warum nach praktischer Erfahrung bis zu einem gewissen Grade grösserer Kammerraum und grössere Salpeterzufuhr einander ersetzen können. Wenn unter den übrigen Voraussetzungen des zuletzt geschilderten Kammerganges, mit ungenügender Salpeterzufuhr, der Kammerraum in einem Falle grösser als im anderen ist, so werden im ersteren Falle doch immer noch mehr Moleküle von Schwefligsäure mit den nöthigen Mengen von Sauerstoff und Stickstoffoxyden zusammentreffen können, als im letzteren, weil mehr Zeit zur Durchmischung gegeben ist; es wird also dann der erforderliche Ueberschuss der beiden letzteren Bestandtheile ein kleinerer zu sein brauchen. Bekanntlich muss man in der Praxis auch die Zufuhr des Sauerstoffs durch Herstellung des richtigen Zuges und Aenderung desselben je nach Aenderung der atmosphärischen Bedingungen auf's Genaueste regeln. — Die Praxis der Schwefelsäurefabrikation kann heutzutage von der Theorie nicht viel lernen. Man ist in der Ausnutzung des Schwefels schon fast oder ganz bis zu der äussersten Grenze gelangt, welche ihr durch die Umkehrung der Reaction gesetzt wird, und der Verbrauch von Salpeter kann wohl auch kaum mehr irgend erheblich unter den kleinen Betrag verringert werden, mit dem heut die besteingerichteten und sorgfältigst geleiteten Fabriken arbeiten. Man könnte vielleicht auch noch das Verlangen aufstellen, in der Kammer selbst gleich zu concentrirter Säure zu gelangen; aber dem widersetzen sich Theorie und Praxis in gleicher Weise (J. 1882. 242), und es ist auch diesem Wunsche die Spitze abgebrochen, seitdem man allgemein im Gloverthurm oder anderweitig durch Benutzung von sonst verlorener Wärme auf Säure mit 80 Proc. Hydrat kommt. Nur in einer Beziehung scheint noch ein Fortschritt denkbar. Wie der Kammerprocess jetzt ausgeführt wird, beansprucht die Schwefelsäurebildung eine sehr lange Zeit und als direkte Folge davon einen gewaltigen Raum, eben das Bleikammersystem. Sollte es nicht möglich sein, diese beiden Faktoren zu verringern? Es scheint nicht, als ob eine Verringerung an Zeit und Raum für die Schwefelsäurebildung durch irgend welche Abänderung der Temperatur zu erreichen sei. Dagegen liessen sich

folgende Umstände vielleicht zu Gunsten dieser Verringerung abändern. Die Schwefelsäurebildung liesse sich vermuthlich sehr beschleunigen, wenn ein wirklich brauchbares System zur fortwährenden und gründlichen Mischung der Gase erfunden würde; wenn also das abwechselnde Spiel der Reactionen in weit kürzeren Zwischenräumen eintrete. Noch mehr würde dies beschleunigt werden, wenn die Verdünnung der Gase mit Stickstoff fortfiele, wenn man also mit reinem Sauerstoff statt mit atmosphärischer Luft arbeiten könnte. Dann wäre auch eher als jetzt an höheren Druck zu denken, der wohl die Reaction intensiver und schneller machen würde. Leichter zu erfüllen wäre wohl die Bedingung, einen häufigen Anprall der Gase an feste Flächen zu verursachen, wodurch die als Nebel in der Kammeratmosphäre schwebenden Theilchen viel schneller zu einer Flüssigkeit verdichtet zu Boden sinken würden; die schnellere Entfernung des Reactionsproduktes könnte die Vereinigung der übrigen Mittel begünstigen, und auch die Mischung der Gase würde dadurch augenscheinlich sehr befördert werden. Wie man durch einen solchen Anprall eine entsprechende condensirende Wirkung hervorbringen kann, haben u. A. Pelouze und Audouin in ihrem Apparate zur Abscheidung von Theer aus Gas, und Lunge selbst (J. 1887. 628) durch seinen Apparat zur Condensation von Gasen und Dämpfen durch Flüssigkeiten gezeigt. (Vgl. auch J. 1885. *217.)

Einen für Unterrichtszwecke bestimmten Apparat zur Erläuterung des Bleikammerprocesses beschreibt F. Wilbrand[1]).

U. Cummings (Engl. P. 1886 Nr. 7355) will Gyps mit 30 Proc. Thon zu Ziegeln formen und glühen; die angeblich entweichende Schwefelsäure soll in Bleibehältern verflüssigt werden, während das zurückbleibende Calciumsilicat als Cement dienen soll[2]).

Schwefelsäureanhydrid. Nach E. Hänisch in Rosdzin und M. Schröder in Neumühl-Hamborn (D. R. P. Nr. 42215) wird die Verbindung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff beim Ueberleiten über Platinasbest u. dgl. wesentlich dadurch befördert, dass man das Gasgemenge unter Druck setzt. Die richtige Mischung von Schwefeldioxyd und atmosphärischer Luft unter gleichzeitiger Pressung der Gase wird durch eine Zwillingspumpe bewirkt, wobei der eine Cylinder stets dreimal so viel Luft fördert, als der andere Schwefeldioxyd. Die Gase gehen durch einen Druckkessel, dann durch Rohr *f* (Fig. 122) in die im Ofen *C* liegenden schmiedeisernen Rohre *g*, welche mit platinirter Masse gefüllt sind. Die Rohre dürfen nur einen verhältnissmässig kleinen Durchmesser haben und müssen sehr starkwandig sein, damit sie bei schwacher Rothglut, ohne aufzureissen, noch einen Druck von mehreren Atmosphären ertragen können. Nach dem Durchströmen der

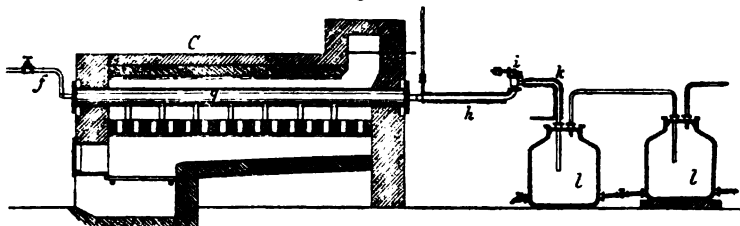
---

1) Zeitschrift phys. Unterr. 1888; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 57.

2) Vgl. J. 1855. 55; 1856. 57; 1857. 99; 1858. 95; 1861. 161; 1863. 208; 1865. 271; 1867. 218; 1870. 167; 1874. 273 u. 512; 1875. 390; 1876. 625; 1887. 496.

Rohre *g*, in welchen die Gase zum grössten Theil in Schwefelsäureanhydrid übergeführt sind, vereinigen sich dieselben wieder in dem gemeinsamen Rohre *h* und gelangen nun nach dem Druckentlastungsventil *i*, welches so eingestellt ist, dass es bei dem für die Einwirkung bestimmten Druck (für gewöhnlich 2 bis 3 Atm.) gleichmässig die Gase in das Rohr *k* ablässt. Damit sich das gebildete Anhydrid nicht schon in den Rohren *h* und *k* oder im Entlastungsventil *i* absetzen und zu Verstopfungen Veranlassung geben kann, sind dieselben aussen mit einer

Fig. 122.



Bleischlange umwickelt, durch welche Dampf streicht, so dass die Temperatur immer über dem Verflüchtigungspunkt des Anhydrids gehalten wird. Sollte dennoch durch zufällige Veranlassungen eine Verstopfung dieser Rohre oder ein Festsetzen des Abblaseventils eintreten, so steigt auch der Druck im Druckkessel und es tritt alsdann das auf diesem Kessel angebrachte Sicherheitsventil in Thätigkeit, welches so eingestellt ist, dass es etwa bei einer um 1 Atm. höheren Spannung abbläst, als bei normalem Verlauf des Processes angewendet werden soll. — Die nach der Umsetzung im wesentlichen aus Stickstoff und Schwefelsäureanhydrid bestehenden Gase durchziehen hierauf eine Reihe von thönernen Condensationsgefässen *l*, welche zur Abscheidung des Anhydrids bezw. zur Lösung desselben in gewöhnlicher Schwefelsäure oder Wasser dienen. Die nach Abscheidung des Anhydrids in den Endgasen noch enthaltene geringe Menge Schwefligsäure wird in der bisher üblichen Weise durch Ueberführung in Kammersäure nutzbar gemacht oder auch nach Trennung von dem Stickstoff von neuem in den Anhydridprocess zurückgeführt.

Zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid wollen V. J. Ragosine und P. S. Dworkowitsch in Moskau (D. R. P. Nr. 43 453) die bei der Erdölreinigung verwendete Schwefelsäure verwenden. Diese sauren Rückstände werden mit Eisenoxyd (Caput mortuum) versetzt, das Gemenge wird zur Abtreibung von Schwefelsäureanhydrid auf 300 bis 500° erwärmt und schliesslich zur Zerstörung der Harze u. dgl. geglüht, um das Eisenoxyd nochmals zu verwenden. (Vgl. J. 1886. 405.) — Zur Ausführung des Verfahrens werden 160 Th. Eisenoxyd mit 322 käuflicher Schwefelsäure oder der entsprechenden Menge Reinigungsrückstände übergossen. Die Mischung soll sich bis

auf 160° erwärmen und ein grosser Theil des Wassers verdampfen. Die erhaltene (bei Anwendung von Schwefelsäure von 66° B.) feste Masse wird zerkleinert und, nachdem sie vorher getrocknet worden, in den Ofen gebracht, auf dessen Herd sie in dünner Schicht ausgebreitet wird, wobei die Temperatur im Ofen auf etwa 300 bis 500° steigen darf. — Die sich entwickelnden Anhydriddämpfe werden unter Einwirkung des Luftstromes durch das Abzugsrohr *c* abgeführt. Handelt es sich um die Darstellung von rauchender Schwefelsäure, so werden die Anhydriddämpfe in Vorlagen geleitet, in denen sich Schwefelsäure befindet; soll jedoch Schwefelsäureanhydrid in Krystallform erzeugt werden, so leitet man die Anhydriddämpfe in abgekühlte Vorlagen [1]).

Zur Concentration von Schwefelsäure empfiehlt Adams [2]) u. a. stehende eiserne, von aussen erhitzte Cylinder, über deren Füllung von Porzellanscherben die verdünnte Schwefelsäure herunterrieselt.

Zur Reinigung der Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen empfehlen Meldola und Moritz [3]) die Säure mit Kaliumnitrit zu erhitzen, in der irrigen Annahme, dass die in unreiner Schwefelsäure vorkommenden Spuren Stickstoff von Ammonsulfat herrühren.

Nach G. Lunge [4]) ist aber die gewöhnliche Verunreinigung der rohen Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, Ammoniumsulfat kommt nur dadurch hinein, dass man beim Eindampfen zur Schonung der Platinpfannen jene Verbindung durch Zusatz von Ammoniak zerstört, nach der Reaction:



$$SO_2(OH)(ONO) + NH_3 = N_2 + SO_2(OH)_2 + H_2O.$$

Allerdings ist es wohl nie möglich, den Punkt ganz genau zu treffen, wo gerade genug Ammoniak zu diesem Zweck zugesetzt ist, und die so behandelte Schwefelsäure wird stets entweder Spuren von „Salpeter“ oder von Ammoniak zurückhalten; man kann also nicht von vornherein bestimmt sagen, dass es das letztere sein müsse, obwohl die Fabrikanten zur Schonung der Platinblasen lieber eher zu viel als zu wenig Ammoniak zusetzen. Trotzdem findet man gerade in der rectificirten „reinen“ Schwefelsäure oft genug noch genügend „Salpeter“ vor, um mit Diphenylamin eine sehr starke Reaction zu geben. Das Verfahren von Meldola ist völlig unbrauchbar, da beim Kochen die überschüssige Salpetrigsäure aus der Schwefelsäure nicht ausgetrieben werden kann.

Die Einwirkung von Schwefelsäure von 52° B. auf verschiedene Stoffe untersuchte J. Laubheimer [5]):

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *367.
2) Min. scient. Press 1888 Nr. 18; Sonderabdr.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 63.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 661.
5) Chemikerztg. 1888 S. 1110.

— = Abnahme; + = Zunahme Gramm auf 1 Quadratmeter

	Paragummi	Hartgummi	Hartblei	Weichblei	Schmiedeisen	Gusseisen	Messingblech	Messingguss	Kupfer
nach 2 Tagen	—3,27	—0,54	—2,98	0,00	—3,17	—3,94	—1,89	—1,65	0,00
„ 8 „	—5,09	—0,81	—7,95	—0,72	—9,51	—13,16	—1,89	—1,65	+1,11
„ 60 „	—6,54	—2,45	—9,94	—2,88	—689,38	—711,84	—23,67	—3,30	+1,11

Das Kupfer hatte dabei einen schwarzen Ueberzug bekommen.

Zur maassanalytischen Bestimmung von gebundener Schwefelsäure fällt J. T. White[1]) die betreffende Lösung durch Chlorbaryum und den Ueberschuss des Fällungsmittels durch Ammoniumcarbonat, verdünnt zu einem bestimmten Volumen, filtrirt einen entsprechenden Theil ab, dampft ein und glüht den Rückstand schwach. Es soll eine den schwefelsauren Alkalien gleiche Menge von Chloralkalien zurückbleiben. Dieselben werden gelöst und das Chlor durch eine Lösung salpetersauren Silber bestimmt.

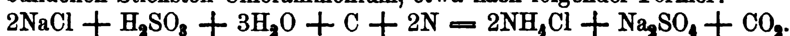
Den Schwefelkiesbergbau bei Meggen an der Lenne bespricht M. Braubach[2]). Die Förderung dieser und der Schwelmer Gruben im Vergleich zur Gesammtschwefelkiesförderung Deutschlands zeigt die Tabelle:

Jahr	Meggen Tonnen	Schwelm Tonnen	Deutschland Menge Tonnen	Deutschland Werth Mark
1860	9 892	—	26 888	240 210
1861	13 776	1 160	31 589	321 402
1862	14 850	942	27 036	258 112
1863	23 696	311	39 613	348 387
1864	29 115	28	37 357	343 980
1865	33 993	326	40 226	354 267
1866	50 876	—	58 214	974 622
1867	71 835	218	79 612	1 373 445
1868	90 100	—	97 930	1 704 687
1869	64 789	8 000	77 777	1 075 944
1870	92 048	700	102 742	1 218 267
1871	110 432	1 883	122 401	1 434 249
1872	148 476	1 840	152 916	1 882 719
1873	123 002	8 285	131 712	2 835 720
1874	120 209	7 300	131 619	2 482 982
1875	110 587	8 785	126 443	2 612 431
1876	88 186	13 249	113 708	2 145 888
1877	61 197	25 579	107 661	1 610 814
1878	59 920	26 495	101 089	1 309 658
1879	60 241	28 460	100 509	1 095 883
1880	62 301	37 760	112 288	1 164 151
1881	76 418	34 915	125 057	1 279 366
1882	111 159	29 790	158 418	1 805 622
1883	109 863	26 890	149 520	1 360 284
1884	109 585	30 825	150 130	1 801 241
1885	84 970	18 726	116 212	959 130
1886	81 285	14 400	113 655	899 181

1) Chemic. News 57 S. 165.
2) Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 215.

Ammoniak.

Gewinnung von Chlorammonium aus dem Stickstoff in Kohlen, Koks, Schlacken und organischen Stoffen. Nach A. French[1]) war eine grosse Menge Asche, welche noch viel halbverbrannte Kohlen enthielt, auf einen Haufen geschüttet worden und wieder in Brand gerathen, so dass ein anhaltender Wasserstrom darauf geleitet werden musste. Die in dem Haufen befindlichen Ofenschlacken waren mit Seewasser gelöscht und daher mit Kochsalz getränkt gewesen, das zum Löschen des entstandenen Brandes gebrauchte Wasser war mit Schwefligsäure gesättigt. Am Schluss war der Haufen von einer weissen Decke, die aus Chlorammonium bestand, überzogen; in seinem Innern fand sich viel Natriumsulfat vor und nur wenig Kochsalz. — Bei weiteren Versuchen, welche mit Asche, Koks, Kohlen, getrocknetem Schlamm, Seegras und anderen Stoffen angestellt wurden, indem sie mit Salzwasser getränkt und unter Zutritt von Wasserdampf, Schwefligsäure und wenig Luft verbrannt wurden, liess sich immer Chlorammonium gewinnen. — Wenn somit Kohlen oder andere organische Stoffe, welche Stickstoff enthalten, unter beschränktem Luftzutritt bei Gegenwart von Wasserdampf, Schwefligsäure und Kochsalz verbrannt werden, so entsteht aus dem gebundenen Stickstoff Chlorammonium, etwa nach folgender Formel:



$$2NaCl + H_2SO_3 + 3H_2O + C + 2N = 2NH_4Cl + Na_2SO_4 + CO_2.$$

Versuche im Grossen lieferten soweit günstige Ergebnisse, dass eine industrielle Verwerthung des neuen Processes zu hoffen ist. Das erzeugte Chlorammonium lässt sich trocken gewinnen, da seine Dämpfe sich eher verdichten, als der Wasserdampfstrom, das verflüssigte Wasser kann wieder benutzt werden.

Bei der Verarbeitung von Gaswasser auf Ammonsulfat entweichen nach M. Pöpel[2]) mit dem Wasser Carbolsäure, Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen, welche dem Geruche besonders auffällig und widerlich werden. Da nun der Wasserdampf, wenn er aus dem Schornstein entweicht, sich rasch zu Boden senkt, dabei aber diese beigemengten Stoffe mit niederreisst, so sind die günstigsten Bedingungen für Belästigungen der Nachbarschaft gegeben. — Zur Beseitigung dieser Uebelstände wurde in der in Dresden bestehenden Fabrik zur Verarbeitung der von den städtischen Gaswerken erzeugten Ammoniakwasser zunächst daran gedacht, mittels einer Kühlvorrichtung den Wasserdampf soweit abzuscheiden, dass ein Ausströmen aus dem Schornstein nicht mehr wahrgenommen werden kann. Die hierbei in 24 Stunden in Frage kommenden Mengen Wasser betragen etwa 1330 Kilogrm. Dabei musste mangels einer anderen Zugkraft als der der 30 Meter hohen Esse zuvörderst ins Auge gefasst werden, dass der erzeugte Widerstand nicht grösser wäre, als dieselbe ohne Schwierigkeit zu bewältigen vermöchte, da bei schlechtem Abzug aus den Säurekästen der Aufenthalt im Fabrik-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 735.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 39.

raum in kurzer Zeit unmöglich gemacht würde. Ausserdem musste Wasserkühlung, weil dieselbe nur mit theuerem Leitungswasser ausgeführt werden könnte, möglichst auf die warmen Sommertage beschränkt bleiben. Aus diesen Gründen wurde für den Kühler die Form eines flachen Eisenkastens gewählt, 4 Meter hoch, 2 Meter breit, 0,80 Meter im schmalsten Durchmesser mit einer Scheidewand in der schmalen Richtung und zwei durchlöcherten Eisenblechen in der Höhenrichtung. Die Dämpfe werden durch 40 Centim. im Lichten weite Thonrohre zugeführt, das Ableitungsrohr nach dem Fuchs hat 20 Centim. Durchmesser. Je nach der im Freien herrschenden Temperatur, die in der Beobachtungszeit zwischen + 3° und 12° schwankte, wurden in 24 Stunden 1200 bis 1300 Liter Dampfwasser gemessen, so dass die durch den Schornstein abziehende Menge geringer ist als z. B. beim Heizen eines Dampfkessels mit stark wasserhaltiger Braunkohle ausgetrieben wird. Der Kühler zeigt eine Temperatur von 55 bis 85°, je nachdem die Destillationen beginnen oder sich ihrem Ende nähern. Bei vorsichtiger Feuerung, d. h. bei einer derartigen Regelung der Temperatur, dass der als Dephlegmator dienende Kessel nicht oder nur mässig ins Kochen geräth, ist es zu erreichen, dass eine Wasserdampfentwicklung aus dem Schornsteine nur an Tagen, an denen die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist, und auch hier zumeist bei zu starkem Kochen am Schlusse der Destillation, auftritt. Wäre man im Stande, das zu verdampfende und wieder zu verflüssigende Wasser auf diese einzelnen Zeiträume gleichmässig zu vertheilen, so würde ohne Zweifel die erhoffte Wirkung vollständig erzielt werden. — Das ablaufende Dampfwasser ist neutral, hat einen starken Geruch nach Carbolsäure und enthält eine, allerdings nur nach Hundertel Procenten zu schätzende Menge Rhodanammonium.

Gewinnung von Ammonium-Sulfit und Bisulfit. W. H. Deck (Engl. P. 1887 Nr. 17 050), will Ammoniakwasser durch Behandlung mit Eisenoxyd von Schwefel befreien. Gleichzeitig mit dem abdestillirten Ammoniakgas wird Schwefligsäure in ein Wasser enthaltendes Gefäss geleitet, so dass Sulfit oder Bisulfit auskrystallisirt, ohne dass Concentration der allmählich sich sättigenden Lösung durch Eindampfen erforderlich wäre. — Das Salz soll, als Dünger verwandt, besser wirken als Sulfat. Es kann aber auch in Sulfat umgewandelt werden, indem es, von einem Moleküle Wasser befreit, in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt wird. Die Oxydation findet unter Wärmeentwickelung statt.

Zur Herstellung von Ammoniak will Th. B. Fogarty (D. R. P. Nr. 44 653) Generatorgas und Wasserdampf über ein glühendes Gemisch von Alkali und Kohle leiten [1]).

Zur Herstellung von Ammoniak und Chlor wird nach F. Bale (Engl. P. 1887 Nr. 14 001) Salmiak mit Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) gemischt in einer Retorte erhitzt. Bei 130° beginnt die Entwickelung von Ammoniak und ist bei 325° vollendet. Die Temperatur

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *558.

wird zur Vertreibung aller Feuchtigkeit dann noch eine Zeit lang unter 350° erhalten, während ein indifferentes Gas über die Masse geleitet wird. Dann wird auf 400° erhitzt und trockne heisse Luft durch die Retorte geschickt. Man erhält angeblich ein Gas mit 9 bis 12 Proc. Chlor. Der Rückstand kann nach genügender Ausnutzung wieder mit Salmiak gemischt und von Neuem verwandt werden, muss nur, wenn der Salmiak Chlornatrium oder andre Salze enthielt, von Zeit zu Zeit gewaschen werden.

Die Zersetzung von Chlorammonium mit Phosphorsäure nach dem Verfahren von O. N. Witt (J. 1886. 283) ist nach Jurisch[1]) zwar vollkommen, für die Technik aber bis jetzt unbrauchbar, weil kein Ofen- und Gefässmaterial bekannt ist, welches den Angriffen der Phosphorsäure widersteht.

Zur Bestimmung des Stickstoffes im Ammoniumsulfat genügt es nach A. J. van Eyndhoven[2]) den Wassergehalt zu bestimmen, da die im Handel gewöhnlich vorkommenden Ammoniaksalze getrocknet den theoretischen Stickstoffgehalt hätten.

Ueber die Wirkung von Ammoniak und anderer technisch wichtiger Gase berichtet M. v. Pettenkofer[3]) auf Grund der Versuche von Lehmann (J. 1887. 555). Chlorwasserstoff. Sind Thiere etwa $1^1/_2$ Stunden einer Luft mit 0,34 Proc. HCl ausgesetzt, so erkranken sie lebensgefährlich durch Anätzung der ganzen Respirationsorgane. Kaninchen und Katzen starben stets den folgenden Tag. Der Mensch scheint noch empfindlicher zu sein. Ein kräftiger Mann konnte Luft mit nur 0,005 Proc. HCl nur ganz kurze Zeit vertragen. Lehmann glaubt, dass auch accommodirte Fabrikarbeiter nicht mehr als 0,01 Proc. ertragen. — Ammoniak wirkt ähnlich wie Salzsäure, nur schwächer. Lehmann bezeichnet 0,03 Proc. als Grenze für die Gesundheitsschädlichkeit und hält 0,05 Proc. für die äusserste bei Gewöhnung längere Zeit zu ertragende Concentration für Menschen. — Von Chlor bringen schon 0,0001 bis 0,0005 Proc. Reizerscheinungen in den Respirationsorganen hervor. Gaben von 0,004 bis 0,006 Proc. verursachen in $3^1/_2$ bis 5 Stunden lebensgefährliche Erscheinungen durch starkes Lungenödem und mehr oder weniger ausgebreitete hämorrhagische Lungenentzündungen. 0,06 Proc. tödten rasch. — Brom wirkt genau wie Chlor. Vom Menschen können nur etwa 0,0002 bis 0,0004 Proc. Chlor, von daran gewöhnten Menschen vielleicht etwas mehr (höchstens 0,001 Proc.) ohne Schaden ertragen werden. — Aus Lehmann's Versuchen folgt, dass die bei Choleraepidemien üblichen Räucherungen der Menschen mit Chlor- oder Bromdämpfen völlig nutzlos sind, da zur Tödtung von Bakteriensporen ein Chlorgehalt der Luft von 0,3 Proc. während 3 Stunden, oder einer von 0,04 Proc. während 24 Stunden erforderlich ist. — Die An-

1) Dingl. 267 S. 424.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 906.
3) Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 1887 S. 179.

gaben in Hirt's Gewerbekrankheiten überschreiten die zulässigen Mengen von Ammoniak, Chlor und Brom um das hundert-, ja tausendfache.

Schwefelwasserstoff ist nicht giftiger als Chlor und Brom. Eine Katze zeigt erst bei 8stündiger Einwirkung von 0,021 Proc. Krankheitserscheinungen. Erst Dosen über 0,07 Proc. wirken tödtlich, wenn die Thiere länger als 5 Stunden einer solchen Luft ausgesetzt werden. Bei Kaninchen trat schon bei 0,072 Proc. nach 3 Stunden 50 Minuten der Tod ein. Die Hauptwirkung des Gases findet auf das Central-Nervensystem statt. Versuche an Menschen sind nicht angestellt; wahrscheinlich aber darf man für ihn 0,015 Proc. als Grenzwerth annehmen. —

Lehmann fand ferner, dass verschiedener Schwefelkohlenstoff sehr verschieden giftig ist. Den Haupttheil der Giftigkeit scheinen noch unbekannte Verbindungen im Schwefelkohlenstoff auszumachen. Bei einem Gehalte von 2,3 Milligrm. CS_2 im Liter Luft dauerte es 7 Stunden, bis eine Katze so weit geschädigt war, dass sie 10 Stunden nach dem Versuch starb. — Anilin und Nitrobenzol. Ueberraschend ist die Giftigkeit des Anilins in den kleinsten Dosen, namentlich für Katzen. Bereits Dosen von 0,4 Milligrm. im Liter Luft zeigen sich gefährlich. Kaninchen und Meerschweinchen zeigen sich auffallenderweise verhältnissmässig unempfindlich gegen Anilin. Auch für den Menschen scheint Anilin ein ziemlich heftiges Gift zu sein. Bei Versuchen mit Nitrobenzol erkrankten die Thiere nie ernstlich, so reichlich auch Nitrobenzoldampf der Kastenluft zugeführt wurde.

Kochsalz und Salinenwesen.

Den Ausseer Salzberg bespricht A. Schernthanner[1]), — A. Aigner[2]) die Salinen der Alpen in ihrer geschichtlichen Entwicklung.

Das Verhalten von Gyps und Glaubersalz im Salinenbetriebe bespricht C. v. Balzberg[3]).

Die englischen Salzlager beschreibt T. W. Stuart[4]).

Die im Steinsalz vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind nach F. M. Lyte[5]) dadurch entstanden, dass die hygroscopischen Salze organischen Stoffen die Elemente des Wassers entzogen haben, so dass angeblich Kohlenwasserstoffe zurückblieben.

Soolenproben von der Franz-Josef-Saline in Bosnien: I Rohsoole, II Störsoole, III Sudsoole concentrirt, enthielten nach L. Schneider[6]) Proc.

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 159.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1888 S. 632.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1886 S. 813.
4) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 660.
5) Chemic. News 53 S. 87.
6) Berg- u. hüttenm. Jahrb 1888; Sonderabdr.

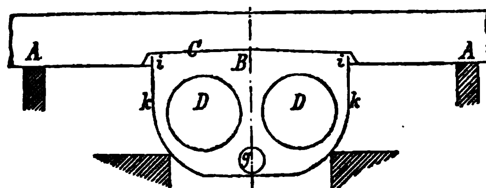
	I	II	III
Chlor	8,290	11,936	15,133
Brom	Spuren	Spuren	0,002
Schwefelsäure	0,278	0,643	1,111
Schwefelwasserstoff	0,003	—	—
Unterschwefligsäure	—	0,002	0,021
Natrium	5,434	7,867	9,941
Kalium	Spuren	Spuren	Spuren
Kalk	0,096	0,116	0,022
Magnesia	0,030	0,142	0,455

Kochsalz, ersotten in der Franz-Josef-Saline in Tuzla (Bosnien), I vom Beginn, II vom Ende der Betriebszeit 1886, beide untersucht von H. Peterson:

	I	II
Wasser	0,20	0,55
Unlöslicher Rückstand	0,13	0,06
Schwefelsäure	2,16	0,98
Chlor	58,25	59,18
Brom	Spuren	Spuren
Kalk	0,80	0,24
Magnesia	0,05	0,17
Natrium	38,37	38,46
Kalium	Spuren	0,11

Salzsiedepfannen. Nach H. Flaschendräger in Saline Arnshall (D. R. P. Nr. 44 004) wird in die Salzsiedepfannen *A* (Fig. 123) ein Heizkessel *B* mit Seitenbord *k* und einem oder mehreren Siede- oder Flammrohren *D* eingebaut und über demselben eine Deckplatte *C* mit schräg abwärts gebogenen Seitenrändern angebracht, welche verhindert, dass die beim Verdunsten der Salzlösung an der Oberfläche sich bildenden und in der Pfanne sich ablagernden Salzkörner in den Heizkessel gelangen. Durch eine derartige Anordnung soll eine bessere Verdampfung und Ausnutzung des Brennstoffes ermöglicht werden. Der Heizkessel ist vorn und hinten wegen der direkten Feuerung und der Züge etwas kürzer als die Pfanne; es richtet sich dies je nach der Anordnung der Feuerung sowie der Züge. Bei *i* bleibt am Heizkessel *B* zu jeder Längsseite eine Oeffnung, aus welcher die im Heizkessel unter geringem Druck hervorkochende Soole ohne Wallung in die Pfanne übertritt, um frei zu verdampfen, wodurch sich grössere Salzkörner erzielen lassen; durch den Ablassstutzen *g* wird der Heizkessel entleert und gereinigt. (Vgl. J. 1887. 519.)

Fig. 123.



A. Knoop (D. R. P. Nr. 42 862 u. 43 905) will die Soole im luftleeren Raume verdampfen [1]).

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *272.

Chlornatrium ist aus unreinem Rohstoff nach P. Degener in Berlin (D. R. P. Nr. 42422) dadurch zu gewinnen, dass eine Chlorcalciumlösung von 1,1 spec. Gew. heiss erheblich mehr Chlornatrium löst als kalt. Die von dem auskrystallisirten Chlornatrium getrennte Mutterlauge wird mit Kalk behandelt, um das mitgelöste Chlormagnesium zu zersetzen. Das Magnesiumsulfat des Rohsalzes wird schon bei der Auslaugung in Calciumsulfat und Magnesiumchlorid umgesetzt. Aus Natriumsulfat entsteht ebenfalls Calciumsulfat und Natriumchlorid. Sollten die beiden genannten Sulfate daher im Rohsalz sich finden, so geben sie nur zur Entstehung von Magnesium- und Natriumchlorid Veranlassung; Calciumsulfat ist in conc. Calciumchloridlaugen so gut wie unlöslich. — Das Verfahren soll so ausgeführt werden, dass eine Chlorcalciumlauge von 1,1 spec. Gew. mit Rohsalz heiss gesättigt wird. Die so erhaltene Lauge wird geklärt oder filtrirt, zum Abkühlen gebracht und das ausgeschiedene Natriumchlorid von der Lauge getrennt, gewaschen und getrocknet. Die Lauge wird, bevor sie zur neuen Auslaugung verwendet wird, von ihren schädlichen Bestandtheilen durch Zusatz von Kalk in geeigneter Form befreit.

Das Salz im deutschen Zollgebiete im Jahre 1887/88.

Produktionsland	Anzahl der Werke	Salzgattung	Produc. Salzmenge Hektokil.	Abgesetzte Salzprodukte Hektokil.	Steuerbetrag Mark
Preussen	47	Krystallsalz	513 498	514 791	162 984
		Anderes Steinsalz	1 212 781	1 200 572	179 894
		Siedesalz	2 594 607	2 535 966	12 432 452
		Viehsalzlecksteine	760	760	—
		Pfannenstein	36 921	31 575	38
		Andere Salzabfälle	50 073	50 665	—
Bayern	7	Steinsalz	14 874	8 774	1 602
		Siedesalz	412 731	426 416	3 053 257
		Pfannenstein	6 501	5 780	—
Württemberg	7	Krystallsalz	140	140	1 685
		Anderes Steinsalz	1 417 001	1 344 185	1 756
		Siedesalz	382 576	376 107	1 639 640
		Salzabfälle	3 242	2 388	—
Baden	2	Siedesalz	305 251	303 592	1 413 065
		Salzabfälle	3 355	5 281	—
Hessen	3	Siedesalz	154 108	151 206	580 829
Mecklenburg	1	Siedesalz	13 702	12 861	138 870
Thüringen	7	Steinsalz	192 114	169 450	1 920
		Siedesalz	397 580	367 399	2 590 929
		Viehsalzlecksteine	795	694	—
		Pfannenstein	2 802	2 148	—
		Andere Salzabfälle	8 758	8 500	—
Braunschweig	2	Siedesalz	62 692	62 304	608 948
		Pfannenstein	662	756	—
Anhalt	1	Krystallsalz	209	196	2 355
		Anderes Steinsalz	512 668	512 259	606
Els.-Lothringen	8	Siedesalz	541 353	534 771	522 639

Die Ausfuhr von Salz aus dem deutschen Zollgebiete betrug:

an Siedesalz	285 483	Hektokilogrm. gegen	363 875	Hektokilogrm.	im Vorjahre
an Steinsalz	983 361	„ „	1 312 286	„	„ „
an Seesalz	—	„	1	„	„ „
Zusammen	1 268 844	Hektokilogrm. gegen	1 676 162	Hektokilogrm.	im Vorjahre,

welcher eine Einfuhr von 261 120 Hektokilogrm. gegen 269 520 Hektokilogrm. im Vorjahre gegenübersteht. (Vgl. S. 382.)

Der Salzverbrauch zu Speisezwecken im deutschen Zollgebiete beträgt 3 603 406 Hektokilogrm., wovon 3 384 078 Hektokilogrm. deutsches und 219 328 Hektokilogrm. fremdes Salz. Der Gesammtverbrauch zu anderen als zu Speisezwecken stellt sich auf 3 880 847 Hektokilogrm., wovon 3 839 058 Hektokilogrm. deutsches und 41 789 Hektokilogrm. fremdes Salz.

Die Salzmengen, welche abgabefrei zu landwirthschaftlichen und gewerblichen Zwecken verabfolgt werden, betragen Hektokilogrm.

Verwendung	Anzahl der Empfänger	Siede-salz	Stein-salz	Seesalz	Pfannenstein	Andere Salzabfälle	Viehsalz-lecksteine	Zu-sammen	Eine Controlgebühr wurde erhoben	
									von	im Betrage v. Mark
An Salzhändler	43	1559	301	—	—	395	—	2255	1640	328
„ Soda- u. Glaubersalzfabriken	51	230873	1975718	—	1505	—	—	2208096 Soole 2984850 hl	24940	332
„ Chemische und Farbenfabriken	158	75348	135653	—	—	—	—	211001 Mutterl. 4993 hl	174856	34899
„ Seifenfabriken, Oelraffin. u. s. w.	1425	19986	47696	—	—	127	—	67809	52924	10236
„ Glashütten und Glasfabriken	25	283	1949	—	906	7	—	3145	—	—
„ Gerbereien und Lederfabriken	1269	22149	18617	10	—	293	—	41069	27755	5350
„ Häutehändler	763	38154	40834	640	—	1618	—	81246	62096	12035
„ Metallwaaren-Fabr. u. Hütten	192	2508	85285	16	—	444	—	88253	31300	6286
„ Töpfereien, Thonwaarenfabriken u. s. w.	229	6182	6125	—	—	626	—	12933	11776	2475
„ Papierfabriken	10	284	950	—	—	—	—	1234	1201	240
„ Webereien, Tuchfabriken	49	1551	1372	—	—	815	—	3738	3576	755
Für Eiskeller und Eisfabriken	612	6790	10964	—	—	281	—	18035	14794	298
An Pferdebahnen	80	9190	15025	5	—	4111	—	28331	22250	385
Als Viehsalz	—	815311	208313	—	26774	24010	10571	1084979	490104	4902
„ Düngesalz	—	2958	3396	—	10710	11046	—	28110	5933	59

Zur Denaturirung des abgabenfrei verabfolgten Salzes wurden benutzt: Beim Gewerbesalz. Salzhändler (auf Vorrath). 0,25 Proc. Eisenoxyd oder Kienruss auf 0,5 Proc. Thran, 0,25 Proc. Petroleum. — Soda- und Glaubersalzfabriken. 4 bis 5 Proc. calcinirte Soda, verdünnte Schwefelsäure,

Glaubersalz, doppeltkohlensaures Natron, Ammoniak. — Chemische u. Farbenfabriken. 2 bis 5 Proc. verdünnte Schwefelsäure, 3 Proc. Fuchsinbrühe und 2 Proc. Violettgrün, 5 Proc. Anilinmutterlauge, 7 Proc. Glaubersalz, 2 Proc. Chlorzinklösung von 50° B., 2 Proc. rauchende Salzsäure, gemahlener Kalk, Zinkvitriol, 5 Proc. Indigocarminmutterlauge, 2 Proc. Pulver (bereitet aus mit 5 Proc. festem Abfallgrün vermischtem gemahlenen Steinsalz), 20 Liter Grünlösung auf 10 Tonnen Salz, 1 Proc. Braunstein oder 20 Proc. Abwasser von der Carminfabrikation, 3 Grm. Jodgrün, aufgelöst in 2,5 Kilogrm. Wasser auf 1 Hektokilogrm. Salz, 5 Proc. Kupferchlorid, Mennige, 0,375 Proc. Eisenoxyd und 0,25 Proc. Wermuthkrautpulver, 1 Proc. Russ, 2 Proc. Holzkohlenmehl, 0,25 Proc. Petroleum, 1 Proc. Seifenpulver, 2 Proc. Anilinfarbelösung, 1 Proc. trockene Anilinfarbe, 5 Proc. calcinirte Soda, 2 Proc. Braunbrühe. — Seifenfabrikation, Oelraffinerien. 1 Proc. Seifenpulver oder Braunstein, Petroleum oder Kienöl, 5 Proc. Cocosöl, 0,25 Proc. Ultramarin, Thran, Mennige, 4 Proc. Eisenvitriol, Russ, Alaun. — Glashütten. 1 Proc. Braunstein, 0,25 Proc. Petroleum. — Gerbereien, Lederfabriken, Häutehändler und Pelzwerkfabrikanten. 1 Proc. Seifenpulver oder Braunstein, 0,25 Proc. Eisenoxyd und 0,5 Proc. Thran, 0,25 bis 0,5 Proc. Kienruss und 0,5 Proc. Thran, 0,25 Proc. Petroleum oder Kienöl, 10 bis 30 Proc. Alaun, 2 Proc. Kohlen- oder Torfmehl, 0,75 Proc. Mennige, Carbolsäure, 0,25 Proc. Eisenoxyd, 0,375 Proc. Eisenoxyd und 0,25 Proc. Wermuthkrautpulver, 6 Proc. Alaun und 0,125 Proc. Kienöl, Eisenvitriol, Mineralöle, Smalte. — Metallbearbeitung. 0,25 Proc. Petroleum, 1 Proc. Seifenpulver, Braunstein oder Russ, 0,5 Proc. Thran und 0,25 Proc. Eisenoxyd, 3 Proc. Schwefelkies, Klauenmehl, 0,75 Proc. Mennige, Kupfererz, 2 Proc. Steinkohlenmehl, 2 Proc. Holzkohlenmehl, 5 Proc. Eisenerzstaub bez. 5 Proc. schwefelsaures Bleioxyd, 5 Proc. Hüttenrauch, 1 Proc. Smalte. — Steingut-, Ofenfabriken und Töpfereien. 0,25 Proc. Petroleum, Braunstein, 0,75 bis 1 Proc. Mennige, Kienruss, stinkendes Thieröl, 0,5 Proc. Thran und 0,25 Proc. Eisenoxyd oder Kienruss, Steinkohlenstaub, 2 Proc. Holzkohlenmehl, 1 Proc. Smalte, 2 Proc. Steinkohlenmehl, 1 Proc. Russ. — Papierfabriken. Petroleum, Braunstein. — Textilindustrie. 0,25 Proc. Petroleum, Seifenpulver, 1 Proc. Russ, 0,5 Proc. Thran und 0,25 Proc. Eisenoxyd, 1 Proc. Braunstein, 5 Proc. calcinirtes Glaubersalz. — Eisbereitung und Conservirung. 0,25 bis 1 Proc. Petroleum, 1 Proc. Braunstein oder Seifenpulver, Mennige, 4 Proc. Eisenvitriol, 2 Proc. Steinkohlenmehl, 0,25 Proc. Eisenoxyd, 0,5 Proc. Wermuthkrautpulver. — Pferdebahnen (zum Eisschmelzen). 0,25 Proc. Petroleum, 1 Proc. Russ, 0,75 Proc. Mennige, 0,25 Proc. Eisenoxyd und 0,5 Proc. Thran, Eisenvitriol, 0,5 Proc. Kienruss, Braunstein, Kohlenstaub, Kienöl, 0,5 Proc. Thran und 0,25 Proc. Braunroth. — Beim Vieh- und Düngesalz. Viehsalz. 0,25 bez. 0,375 Proc. Eisenoxyd und 0,25 bis 0,5 Proc. Wermuthkrautpulver. Bei Viehsalzlecksteinen: 0,375 Proc. Eisenoxyd und 0,25 Proc. Holzkohlenmehl. — Düngesalz. 1 Proc. Russ, 2 Proc. Braunkohlenmehl, gemahlener Pfannenstein.

Kalisalze.

Die Verhältnisse der Kaliwerke bespricht E. Pfeiffer[1]). Für das sog. Magdeburg-Harzer Becken hat sich in den letzten Jahren durch die vom preussischen Fiskus bei Unseburg bis zum Liegenden des Salzflötzes fortgesetzte Tiefbohrung ergeben, dass die grössere Tiefe des Beckens nördlich jenseits des Stassfurt-Egelner Rogensteinsattels zu suchen ist, indem sich hier die senkrechte Mächtigkeit auf über 900 Meter berechnet, während sie für die Gegend bei Aschersleben ohne die Grundbank von Anhydrit und Gyps noch nicht 500 Meter erreichte.

1) Archiv der Pharm. 226 S. 70.

An den beiden Enden des Rogensteinsattels fand bei Hadmersleben der preussische Fiskus, bei Rathmannsdorf der anhaltische Fiskus das Steinsalzlager ohne bauwerthe Kalisalze; dagegen erbohrte Solvay solche bei den Dörfern Ober- und Unter-Peissen, südlich von Bernburg, die jedenfalls zwischen Aschersleben und Güsten mit dem Gesammtbecken in Zusammenhang stehen. Zahlreiche Bohrungen auf Kalisalz sind zur Zeit in der nordwestlichen Fortsetzung des Beckens bis zur Weser hin grossentheils für Rechnung des Syndikats der Kali- und Steinsalzwerke in Gang oder mehrfach auch bereits fertiggestellt. Von Hadmersleben scheinen zwei Faltenzüge auszugehen, welche die Linie Braunschweig-Hannover zwischen sich fassen, auf der bei Peine schon früher ein Salzlager mit Mutterlaugensalzresten erbohrt worden war. Gegenwärtig wird nahe Schöningen in der Barneberger Feldmark gebohrt; auch bei Offleben und Reinsdorf, wo der Gyps zu Tage tritt, sind Bohrlöcher vorhanden, ein gleiches ist am Nussberge bei Riddagshausen nahe Braunschweig angesetzt. Ein dritter Faltenzug läuft von Aschersleben auf den Hackel, Huy und Grossen Fallstein bei Hornburg hin. Hier wurde am Bruchberge bei Jerxheim, sowie bei Barnsdorf das Salzlager bereits erreicht, an einer dritten Stelle wird noch gebohrt. An einer noch südlicheren Falte sind am Harlyberge bei Vienenburg die Kalisalze durch einen Schacht erschlossen, und westlich von da sind auf dem sogen. Vogelergebirge unweit Bodenwerder an der Weser drei Bohrungen im Betriebe, eine weitere aber auch bei Salzderhelden. In dem gegenüber dem Bahnhof gelegenen Vienenburger Werk Hercynia sind die mit 75° einfallenden Kalisalzschichten bereits durch drei Abbausohlen bei 225, 265 und 331 Meter Teufe erschlossen. Am Südrande einer dem Harz parallel verlaufenden Salzmulde gelegen, fand man ähnlich wie in der Nähe von Aschersleben durch Auslaufen der oberen Schichten, verbunden wohl mit Verschiebung während der Aufrichtung, den Salzthon nur streckenweise angedeutet, und die Anhydritdecke fehlte gänzlich. Das obere Steinsalz war nur wenige Meter stark entwickelt und darüber eine Schicht Gyps von etwa 20 Centim. mittlerer Stärke. Die Schichten des unteren Buntsandsteins sind hinter dem Werke durch einen Tagebau erschlossen, indem die Hornkalk- und Rogensteinbänke derselben für die Gebäulichkeiten des Werkes dienten. Entsprechend dem von Randpartien des Beckens stammenden Leopoldshaller und Ascherslebener Carnallit ist auch der Vienenburger weniger thonhaltig, wie der mehr aus der Mitte des Beckens herrührende Stassfurter und Neustassfurter Carnallit. Wohl abhängig hiervon ist der Carnallit und der am oberen Hange aus ihm entstandene Kainit auch arm an Boracit, nur seltener roth gefärbt und bisher frei von Tachhydrit. Seit Juli 1887 ist die Gewerkschaft Hercynia mit 4,8 Proc. für Carnallit und mit 12,5 Proc. für Kainit an der Gesammtförderung der Werke betheiligt worden. Der Carnallit wird zur Zeit von den Fabriken bei Stassfurt verarbeitet. Von den weiter in Aussicht stehenden Kalisalzwerken, von denen vor Ablauf des Jahres 1888 wohl keins in Betrieb kommen dürfte, hat der Schacht

der Deutschen Solvaywerke in der Nähe von Bernburg, sowie der zu Thiederhall mit zudringendem Wasser zu kämpfen; bei Jessenitz in Mecklenburg bildet das Nachschurren der beweglichen Schichten die grössere Unannehmlichkeit; denn hier sind bis etwa 120 Meter derartige Schichten zu durchteufen, von denen 35,5 Meter aus Sand, Grand, Kies und Geröllе, der Rest aber aus mehr thonigen Schichten mit Zwischenlagen von Braunkohlen, Schwefelknollen und Spuren von Petroleum besteht. Das Kalisalz selbst wurde nahe Jessenitz bei 252,7 Meter erreicht, bei Lübtheen dagegen erst in 430 Meter und theilweise noch in viel bedeutenderer Tiefe. — Das Aschersiebener Werk ist zur Zeit gezwungen, das ihm zur Verarbeitung zustehende Carnallitrohsalz von den übrigen Schächten zu beziehen, nachdem ein gewaltsamer Versuch des Leerpumpens in die Abbausohlen eingedrungenen Wassers die bereits verschlämmte Zutrittsstelle neu geöffnet und jedenfalls bedeutend erweitert hatte. In 1000 und 2000 Meter Entfernung von dem bisherigen sind zwei neue Schächte ohne besondere Schwierigkeiten bereits bis auf den Anhydrit niedergebracht, so dass man die Wiederaufnahme des Betriebes für den Beginn des Jahres 1888 erwartet. Von den am Stassfurt-Egelner Rogensteinsattel gelegenen Werken hat das zu Westeregeln nun ebenfalls Kainit angetroffen, dessen Vorkommen hiermit auf die gesammte Länge des oberen südlichen Sattelhanges festgestellt erscheint. Am südlichen Hang folgen auf die beiden Westeregelner Schächte zwei Schächte des Neustassfurter Werkes, hierauf der königlich preussische Achenbachschacht und die beiden königlichen Schächte in Stassfurt selbst. Zu den beiden sich hier anschliessenden anhaltinischen Schächten wird demnächst wohl noch ein dritter hinzukommen. Am nördlichen Hange ist gegenüber Leopoldshall seit zwei Jahren der Schacht Ludwig II. in regelmässiger Ausbeutung der Schichten seines Carnallits und des überliegenden jüngeren Steinsalzflötzes; auch ist die Gewerkschaft im Begriff, einen zweiten Schacht abzuteufen. Etwas weiter nach Nordwesten, am Wege nach Calbe, hat der preussische Fiskus nun ebenfalls noch einen Schacht in Angriff genommen, durch den er eine grössere Sicherstellung seines Betriebes erreichen wird, falls etwa der Leopoldshaller Zusammenbruch mehrerer Etagen einen neuen, auch das preussische Werk bedrohenden Wassereinbruch herbeiführen sollte. Zur Zeit sind die Erderschütterungen von dieser Seite her seltener geworden. Das bei Schachtabteufungen mehrfach vorgekommene plötzliche Zutreten grösserer Mengen von Salzwasser, welches in zwei Fällen zur Aufgabe der bereits tief niedergebrachten Schächte zwang, spricht dafür, dass durch Stauung härterer Rogensteinbänke während der Aufrichtung der Schichten vielfach Hohlräume entstanden sind, die sich mit Salzwasser gefüllt haben. Durch das nachträgliche Einbauen einer kräftigen Wasserhaltungsmaschine seitens des Leopoldshaller Werkes entleeren sich nun vielleicht öfters derartige Hohlräume und verursachen dann durch ihren Zusammenbruch jene Erderschütterungen, deren Ursprung nach dieser Erklärung also oberhalb

der Anhydritdecke zu suchen wäre. Das Ablaufen der Convention der Kaliwerke mit dem Ende des Jahres 1888 und die Aussicht auf den Mitbewerb neuerer Werke haben den preussischen Fiskus zur Errichtung eigener Fabriken bestimmt, welche vom 1. Januar 1888 ab etwa $^1/_3$ der ihm zustehenden Salze, also $6^2/_3$ Proc. der Gesammtförderung der Werke, aufarbeiten sollen. Auch das Vienenburger Werk hat die Errichtung eigener Fabriken beschlossen; dagegen hat der anhaltische Fiskus unter Erhöhung des Preises für Rohcarnallit von 112 auf 120 Pf. für 1 Hektokilogrm. hiervon noch abgesehen. Durch die in Aussicht stehende fiskalische Fabrikation erwächst den nicht in direkter Verbindung mit Kaliwerken stehenden Kalifabriken ein Ausfall von 12,1 Proc. ihres bisherigen Carnallitbezugs. Dagegen hat aber die tägliche Gesammtverarbeitung, welche i. J. 1882 auf einen Durchschnitt von etwa 3500 Tonnen heraufgekommen, dann aber wieder bis auf 2000 Tonnen zurückgegangen war, in 1887 wieder auf 2500 Tonnen und vom März ab sogar auf 2750 Tonnen erhöht werden können. Dazu lässt die ununterbrochene Zunahme des Verbrauchs, welche erscheint, wenn man den sich ja ergänzenden Verbrauch an Carnallit und Kainit zusammenfasst und auf fünfjährige Zeiträume summirt, auch weiterhin mit Sicherheit eine Zunahme des Verbrauchs voraussehen. Nach der heutigen Sachlage dürfte Stassfurt mit seinen Umgebungen auch für die Zukunft den Schwerpunkt der Kaliindustrie abgeben; durch die in den letzten 10 Jahren ausgebreitete Produktion der Potasche nach dem Verfahren von Leblanc ist jedoch eine bedeutende Verschiebung im Verbrauch des Chlorkaliums vor sich gegangen. — Während früher mehr als 50 Proc. desselben der Fabrikation des Salpeters dienten, dürften gegenwärtig nur etwa 41,2 Proc. auf die Bereitung des Salpeters, 24,2 Proc. auf die Gewinnung der Potasche, 20,4 Proc. auf die Landwirthschaft und je 7,1 Proc. auf die Fabrikation des chromsauren Kalis und sonstiger Kalium enthaltender Salze, wie des Alauns, chlorsauren Kalis u. s. w., entfallen. Unter Hinzuziehung des Kainits nehmen in Anspruch: die Landwirthschaft 45 Proc., der Salpeter 28 Proc., die Potasche 17 Proc., chromsaures Kali 5 Proc. und eine gleiche Menge die sonstigen Kaliumsalze. — Der Vertrieb der Kali- und Steinsalzwerke in der Nähe Stassfurts erreichte im Durchschnitt einen Jahresbetrag von etwa 300 Mill. Kilogrm. Steinsalz und 1 Milliarde Kilogrm. Mutterlaugensalze, wobei 200 Millionen Kilogrm. Kainit waren. Vom Kainit wurden $^9/_{10}$ direkt der Landwirthschaft zugeführt, von dem übrigen Karnallit wurden 99 Proc. auf Chlorkalium verarbeitet. — Gewonnen werden gegenwärtig im Jahre etwa:

125 000	Tonnen	Chlorkalium,
25 000	„	Düngesalze,
8 000	„	Kalimagnesia,
2 000	„	Kaliumsulfat für Düngungszwecke,
20 000	„	Potasche,
10 000	„	Glaubersalz,
10 000	„	Kieserit,
2 500	„	Bittersalz,

9000 Tonnen Chlormagnesium,
400 „ Brom,
120 „ Bromkalium.

Das Bromkalium wird fast ausschliesslich mittels Bromeisens dargestellt; der Absatz an Chlormagnesium und Kieserit hängt sehr von der jeweiligen Nachfrage ab; die Produktion an Glaubersalz könnte in Zukunft vielleicht um die Hälfte erhöht werden durch die von den Ascherslebener Kaliwerken eingeführten Eismaschinen.

Zur Trennung von Chlorkalium und Chlormagnesium wird nach Schliephacke und H. Riemann (D. R. P. Nr. 43922) durch Schmelzen von Rohcarnallit mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen ein lösliches Kaliumsilicat dargestellt. Am leichtesten geschieht dies in einem Schachtofen. Als Zuschlagsmaterial empfiehlt sich Feldpath oder Granit, damit eine leichtflüssige Schmelze von Doppelsilicaten von Thonerde, Kali und Magnesia erhalten und auch gleichzeitig der Kaligehalt des Zuschlags nutzbar gemacht wird. Das aus dem Ofen abgestochene Gemenge von kieselsauren Salzen lässt man, ähnlich wie die Schlacken der Hohöfen, in einem dünnen Strahl in Wasser laufen, um eine äusserst feine Zertheilung der Salze und ein leichteres Lösen der kieselsauren Alkalien zu bewirken; die bei dem Schmelzprocess gebildete kieselsaure Magnesia bleibt unlöslich zurück. In diese Lösung von kieselsaurem Kali führt man eine Lösung von rohem Carnallit oder Abfalllaugen der Chlorkaliumfabrikation ein. Bei dem Zusammentritt beider Flüssigkeiten findet eine weitere Umsetzung der Salze statt. Die Kieselsäure des Alkalisalzes, in diesem Falle des Kalisalzes, verbindet sich mit den als Chloride in Lösung befindlichen Erdbasen: Kalk und Magnesia, und das Chlor derselben tritt mit dem Kali in Verbindung, so dass nunmehr nur noch Chlorkalium in Lösung sich befindet:



$$MgCl_2 + K_2OSiO_2 = MgOSiO_2 + 2KCl.$$

Die bei dem Schmelzprocess auftretenden Gichtgase werden zunächst in passend angelegte Kammern geführt, um hier die mit den Gasen verflüchtigten Chloralkalien sich abscheiden zu lassen, und dann zur Abscheidung der Salzsäure und des Chlors in geeigneten Apparaten behandelt.

Bei Prüfung von kohlensaurem Kalium mit salpetersaurem Silber muss nach L. C. Marquart[1]) die Lösung kalt sein. — E. Bohlig[2]) bestreitet dieses und gibt folgende Vorschrift: In eine Silbersalpeterlösung von 3 Grm. auf 100 Kubikcentim. destillirten Wassers giesse man nach und nach die Lösung von 0,5 Grm. des zu prüfenden Kaliumcarbonats. Der Niederschlag sei rein weiss. Eine weitere Probe der Kalilösung behandle man mit unzureichender Silbernitratlösung, diese nach und nach in jene eingiessend. Ist auch hier der Niederschlag weiss, so enthält das betreffende Kali carb. Bicarbonat.

Kalibestimmung. W. Dittmar und J. M'Arthur[3]) stellten

1) Archiv der Pharm. 226 S. 313.
2) Archiv der Pharm. 226 S. 541.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 799.

vergleichende Versuche an über das Finkner'sche und Tatlock'-sche Verfahren zur Bestimmung von Kalium, Ammonium u. s. w. Das erste liefert gute Resultate und eignet sich auch besonders zum Bestimmen kleiner Mengen Kalium neben viel Magnesium, Natrium u. dgl. Verfährt man nach Tatlock, so ist zunächst eine verhältnissmässig grosse Menge Platinlösung erforderlich, auch sind Verluste an Kalium nicht zu vermeiden. — Seubert's Angabe, das Atomgewicht des Platins sei 194,8 ist nach Dittmar falsch. Die Zahl soll 195,5 bis 196,0 erreichen. Zur Berechnung der Analysen werden die folgenden Faktoren angegeben, welche für die einzelnen Verfahren durch Versuche festgestellt sind.

$2\,KCl : PtCl_6K_2$	0,30627	Tatlock
$2\,KCl : Pt$	0,76016	
$2\,KCl : Pt$	0,76084	Finkner
$2\,NH_4Cl : PtCl_6(NH_4)_2$	0,2389	H_3N Bestimmung in gew. Weise.
$2\,NH_4Cl : Pt$	0,5459	

Soda.

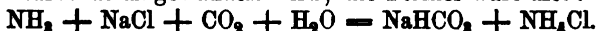
a) *Ammoniaksoda und Bicarbonat.*

Die chemischen Vorgänge beim Ammoniaksodaprocess bespricht H. Schreib[1]). Die in der Literatur vorliegenden Veröffentlichungen entstammen fast nur Patentschriften und sind demgemäss sehr unvollkommen, zumal es ziemlich gewiss ist, dass viele Patente nur genommen sind, um über den wirklichen Betrieb in der Praxis zu täuschen und Andere irrezuführen. Thatsächlich halten fast sämmtliche bestehende Fabriken ihr Verfahren, ob nun mit Recht oder Unrecht, sehr geheim, so dass es an sicheren Mittheilungen aus der Praxis vollständig fehlt. — Der wichtigste Theil des ganzen Verfahrens ist die Umsetzung des Chlornatriums durch Ammoniumbicarbonat:



$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Für die Praxis müsste man die Umsetzung richtiger durch eine andere Formel ausdrücken, da nicht Ammoniumbicarbonat direkt der Lösung zugesetzt wird, sondern Ammoniak als Gas, welches dann im weiteren Verlauf durch eingeleitete Kohlensäure zuerst in Carbonat und dann in Bicarbonat umgewandelt wird; die Formel wäre also:



$$NH_3 + NaCl + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, tritt in nicht zu verdünnten Lösungen die Ausfällung des Natriumbicarbonats auch unter den verschiedensten Verhältnissen von Ammoniak und Kochsalz zu einander stets ein, aber es wird je nachdem nur ein mehr oder weniger kleiner Theil des Natriumchlorids zersetzt. Will man eine möglichst quantitative Umsetzung des angewendeten Kochsalzes, so muss die Concentration und das Verhältniss der beiden Stoffe zu einander sehr sorgfältig gewählt werden. In der Praxis ist es nun wohl durchweg der Fall, dass eine

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 283.

möglichst starke Ausnutzung des Kochsalzes gewünscht wird, nur zuweilen ist eine Einschränkung dieses Bestrebens geboten, so z. B. durch die Rücksichtnahme auf die Zeitdauer der Carbonisation, Ammoniakverluste u. dgl., wobei jedoch immer der jeweilige Salzpreis in Betracht kommt. — Eine vollständige Ausfällung des Natriums als Bicarbonat ist nicht möglich, wenigstens nicht aus wässeriger Lösung. Wie weit in der Lösung selbst die Umsetzung in Natriumbicarbonat vor sich geht, ist schwer zu sagen. Nach einer Mittheilung bei Lunge[1]) hat Solvay zwar behauptet, dass er alles Kochsalz umsetze, indess bemerkt Lunge dazu, dass alle Anderen dem widersprechen. Schreib kann dieser letzteren Ansicht nur beitreten; es ist ihm nie gelungen, eine vollständige Ausfällung zu erreichen. Obwohl er eine Menge der verschiedensten Versuche angestellt hat, konnte er eine höhere Ausfällung als $^4/_5$ des Natriums nicht erzielen. Ob das nach vollendeter Carbonisation in der Lösung noch verbleibende Alkalibicarbonat als Ammonium- oder Natriumverbindung vorhanden ist, der Nachweis dürfte schwer zu erbringen sein. Er nimmt das Erstere an, da in der Lösung das Natrium als stärkere Basis auch mit der stärkeren Säure verbunden sein wird. — Hinsichtlich der Höhe der Ausfällung bemerkt er, dass dieselbe hauptsächlich bedingt wird durch das Verhältniss von Ammoniak und Kochsalz zu einander, nebenbei kommt noch die Temperatur in Betracht. Der Druck, unter welchem die Umsetzung vor sich geht, scheint von wenig Einfluss auf die Fällung zu sein. — Zunächst ist es von Wichtigkeit, auf die anfänglich herzustellenden ammoniakalischen Chlornatriumlösungen einzugehen. Im Liter concentrirter Kochsalzlösung sind bekanntlich bei 15° 317,8 Grm. Chlornatrium enthalten; diese Löslichkeit wird aber durch die Gegenwart von Ammoniak beeinträchtigt. Um den Einfluss des letzteren darzustellen, wurde aus verschiedenen Bestimmungen eine Tabelle berechnet; dieselbe macht zwar nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit Anspruch, indess wird man immerhin ein klares Bild über den Einfluss des Ammoniaks auf die Löslichkeit des Chlornatriums erhalten.

NH_3 Proc.[2])	NaCl Proc.	NH_3 Proc.	NaCl Proc.
3,5	29,5	8,0	26,8
4,0	29,2	8,5	26,4
4,5	28,9	9,0	26,1
5,0	28,6	9,5	25,7
5,5	28,3	10,0	25,4
6,0	28,0	10,5	25,1
6,5	27,7	11,0	24,8
7,0	27,4	11,5	24,4
7,5	27,1	12,0	24,4

1) Lunge: Handbuch der Soda-Industrie S. 669.

2) Die Procente in dieser und auch in den folgenden Tabellen sind als sogenannte Volumprocente zu verstehen; es wird dadurch direkt die Gewichtsmenge der Salze u. s. w. in Grammen auf 100 Kubikcentim. angezeigt.

Die Lösungen, auf welche sich diese Tabelle bezieht, sind solche, die mit Chlornatrium völlig gesättigt sind, also davon so viel enthalten, wie der Ammoniakgehalt der Lösung zulässt. Es ist bei diesen gesättigten Lösungen nur eine einzige möglich, in der das molekulare Verhältniss von Ammoniak und Natriumchlorid wie 1:1 ist; dieselbe hat einen Gehalt von 7,8 Proc. Ammoniak und 26,8 Proc. Chlornatrium. Diejenigen Lösungen, in denen die Menge des Ammoniak mehr als 7,8 Proc. beträgt, enthalten dasselbe im molekularen Ueberschuss zum Kochsalz, anderenfalls ist letzteres in grösserer Menge vorhanden. Dies gilt nur für gesättigte Lösungen; man kann natürlich noch ausserdem ammoniakalische Chlornatriumlösungen mit molekularem Verhältnisse von Ammoniak und Kochsalz wie 1 : 1 herstellen, dieselben haben dann aber nicht den Gehalt an Kochsalz, den sie bei ihrem Ammoniakgehalt aufnehmen können, es sind das also verdünnte Lösungen. Wir haben darnach zwei Reihen von ammoniakalischen Kochsalzlösungen, nämlich: 1. Concentrirte Lösungen, das sind solche, die so viel Kochsalz enthalten, als beim vorhandenen Ammoniakgehalt aufgenommen wird. — 2. Verdünnte Lösungen, die weniger Kochsalz enthalten, als sie bei ihrem Ammoniakgehalt zu lösen vermögen. — Da in jeder der beiden Reihen eine Menge Abstufungen möglich sind, so ist ersichtlich, dass der Ammoniaksodatechniker unter einer Unzahl Lösungen zu wählen hat. Um die richtigste Lösung für die gegebenen Verhältnisse auszusuchen, ist es nöthig, den Einfluss der verschiedenen Concentrationen auf die Ausfällung des Bicarbonates festzustellen. — Aus der grossen Menge von Versuchen, welche Schreib zu diesem Zweck angestellt hat, führt er weiter unten einige an. Die Versuche, deren Resultate die folgende Tabelle enthält, sind fast sämmtlich doppelt ausgeführt, und es sind dabei stets dieselben Bedingungen eingehalten. Dies ist durchaus nöthig, da man sonst mit Lösungen von ein und derselben Concentration verschiedene Resultate erhalten wird. Es muss stets bis zur völligen Erschöpfung carbonisirt und dieselbe Temperatur eingehalten werden, durch letztere wird die Löslichkeit des Bicarbonats beeinflusst. Bei den vorliegenden Versuchen ist die Temperatur ziemlich hoch gehalten (bei 18°), um das Ausfallen von Chlorammonium zu verhüten, dadurch würde bei der hier gewählten Bestimmung der Umsetzung das Resultat stark beeinflusst sein. — Zu den Versuchen ist jedesmal 0,5 Liter der ammoniakalischen Kochsalzlösung verwendet, die Carbonisation geschah in Woulff'schen Flaschen, die Kohlensäure wurde aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt. Hierbei waren Vorsichtsmaassregeln getroffen, dass aus letzterem weder Feuchtigkeit noch Salzsäure in die als Carbonisatoren dienenden Flaschen gelangen konnten, um zu verhüten, dass die Carbonisirflüssigkeit verdünnt wurde bez. dass sich Ammoniumchlorid bildete. — Die Menge des ausgefällten Bicarbonates kann nicht direkt bestimmt werden, da dasselbe ganz mit der Mutterlauge durchtränkt ist. Diese müsste vorher entfernt werden, was nur durch Auswaschen möglich ist. Hierbei lässt sich aber nicht vermeiden, dass ein Theil des bereits ausgefällten Bicar-

bonats wieder in Lösung geht. Es wurde daher zur Feststellung der stattgefundenen Umsetzung folgender Weg gewählt: 10 Kubikcentim. der vom Bicarbonat abfiltrirten Flüssigkeit wurden in der Platinschale eingedampft, bei 105° getrocknet und gewogen, hierauf geglüht und wieder gewogen. Man erhielt auf diese Weise bei der ersten Wägung die Gesammtmenge an Salzen, bei der zweiten den Gehalt an Chlornatrium, die Differenz zwischen den beiden Wägungen ist Chlorammonium. Die so gefundenen Resultate sind, wie ich mich durch mehrfache Controlbestimmungen überzeugt habe, vollständig genau; sämmtliche in der Tabelle enthaltene Bestimmungen sind doppelt ausgeführt, die Zahlen stellen das Mittel dar. Jedes Mol. des gefundenen Chlorammoniums entspricht 1 Mol. Kochsalz, welches in Natriumbicarbonat umgewandelt ist; es kann darnach also die Menge des ausgefällten Bicarbonats leicht berechnet werden. — Aus dem Verhältniss des direkt gefundenen Chlornatriums zu der dem gefundenen Chlorammonium äquivalenten Menge Chlornatrium plus direkt gefundenes Chlornatrium wird dann die Grösse der Umsetzung berechnet, also z. B.

Gefunden direkt = { 16,1 Proc. NH_4Cl
10,2 „ NaCl }

16,1 NH_4Cl = 17,5 Proc. NaCl
+ 10,2 „ „ direkt gefunden
27,7 Proc. NaCl
17,5 : 27,7 = x : 100.
x = 63,1.

Es sind also 63,1 Proc. des ursprünglich angewendeten Chlornatriums als Bicarbonat ausgefällt. — Bei einigen Versuchen ist auch das Bicarbonat ausgewaschen und gewogen; die Resultate sind nicht ganz zuverlässig, da das Auswaschen in diesem Falle sich nicht so gleichmässig ausführen lässt, dass nicht grössere Differenzen vorkommen. Das gefundene Bicarbonat ist in der folgenden Tabelle als Natriumcarbonat von 100 Proc. berechnet aufgeführt.

Concentrirte Lösungen.

Ursprüngliche Lösung				Carbonisirte Lösung					
Nr.	° B.	NH_3 Proc.	NaCl Proc.	° B.	NH_3 Proc.	NaCl Proc.	NH_4Cl Proc.	Grad der Umsetzung	Na_2CO_3 Grammen im Liter
1	22,4	3,4	29,6	21,4	0,6	20,1	9,1	33,1	90,0
2	21,0	4,5	29,1	20,2	1,0	17,9	10,8	40,0	—
3	20,8	4,9	28,6	—	—	14,8	14,9	52,3	—
4	19,1	5,9	27,9	—	—	11,0	16,8	62,5	—
5	19,0	6,1	27,6	17,2	0,7	11,0	16,4	62,0	—
6	19,0	6,3	27,4	17,1	1,2	10,9	16,4	62,5	138
7	18,9	6,6	27,8	—	1,8	10,2	16,1	63,1	146
8	18,7	6,8	27,4	—	—	9,9	19,0	67,6	156
9	18,4	7,2	27,2	—	1,3	9,8	17,9	67,8	154
10	17,4	8,9	25,8	—	1,3	7,4	18,8	73,6	168
11	14,4	11,5	24,3			7,3	18,5	73,6	145
12	13,4	13,2	23,5	—	2,9	9,5	14,2	62,0	132

In vorstehender Tabelle ist der Gehalt der carbonisirten Lösungen an NH_3 wie auch das specifische Gewicht nicht immer angegeben; diese beiden Angaben sind ja auch für die Beurtheilung nicht von Belang. Bei hohem Ammoniakgehalt der ursprünglichen Lösung ist in der carbonisirten Lösung immer verhältnissmässig viel Alkalicarbonat bez. Bicarbonat vorhanden. — Der Einfluss der verschiedenen Mengen von Ammoniak und Kochsalz ist deutlich zu ersehen. Natürlich sind die gefundenen Resultate nicht direkt auf die Praxis übertragbar, da die Bedingungen, unter denen sich der Process im Grossen vollzieht, ganz andere sind als bei Versuchen im Kleinen, indessen wird der richtige Weg doch deutlich angezeigt. Lösungen mit sehr hohem oder niedrigem Ammoniakgehalt können nicht in Betracht kommen. Bei niedrigem Ammoniakgehalt vollzieht sich zwar die Carbonisation sehr schnell, man kann häufigere Fällungen in den Absorptionsapparaten vornehmen, die Ausbeute ist jedoch gering, es geht viel Salz verloren, und man hat verhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen zu destilliren. Bei Anwendung eines hohen Ammoniakgehaltes hat man den Vortheil, dass die Ausbeute grösser und der Salzverlust geringer ist, gegenüber steht der Mehrverbrauch an Ammoniak, die Carbonisation dauert länger und der Betrieb ist schwieriger, da durch mitgerissenes Ammoniumcarbonat bez. -bicarbonat leicht Verstopfungen in den Rohrleitungen eintreten. Es wird daher immer Sache des Praktikers sein, für seine örtlichen Verhältnisse unter Berücksichtigung der Preise von Kochsalz, Ammoniak, Kohlen u. dgl. die richtigste Concentration auszuwählen, eine allgemeine Norm lässt sich nicht aufstellen. — Nach Schreib liegt die Grenze für die in der Praxis angewendeten Lösungen bei den Nr. 3 bis 9 der Tabelle; Lösungen wie die Nr. 6 und 7 dürften für viele Verhältnisse die richtigsten sein. — Wie schon bemerkt, fallen die Resultate in der Praxis nicht so aus wie im Kleinen. Namentlich ist eine so starke Carbonisation, wie bei verschiedenen Proben in der Tabelle angegeben ist, im Betriebe nicht immer zu erreichen. — Von den Versuchen mit verdünnten Lösungen mögen die 3 folgenden angeführt werden.

Verdünnte Lösungen.

Ursprüngliche Lösung				Carbonisirte Lösung		
Nr.	° B.	NH_3	NaCl	NaCl	NH_4Cl	Grad der Umsetzung
4	15,8	5,9	22,9	7,4	15,2	69,1
8	13,6	6,8	20,5	5,9	14,7	70,3
9	14,8	7,2	22,6	6,9	15,3	70,5

Hinsichtlich ihres Ammoniakgehalts entsprechen die 3 angeführten Lösungen den entsprechenden Nummern in der vorigen Tabelle, es kann also der Einfluss des Salzgehalts durch direkten Vergleich gefunden

werden. Wir sehen, dass der Grad der Umsetzung ein etwas höherer ist, als bei den concentrirten Lösungen; dieser Vortheil wird aber aufgewogen durch die weit schwierigere Carbonisation bei verdünnten Lösungen, ferner ist die Ausbeute geringer. Dadurch wird an Kohlen, Arbeitskosten u. dgl. mehr verbraucht, als die Ersparniss an Salz beträgt. In der Praxis werden verdünnte Lösungen nicht angewandt. — Die höchste aus obigen Tabellen ersichtliche Umsetzung des Salzes beträgt demnach 73,6 Proc., in der Praxis wird dieser Grad wohl selten erreicht. Diese Umsetzung bedeutet, wie schon erwähnt, die Menge des dem ausgefällten Bicarbonat äquivalenten Chlornatriums. Es ist ja möglich, dass ausserdem sich noch in der Lösung Natriumbicarbonat gebildet hat, welches nicht mit ausgefallen ist. Die wirkliche Umsetzung kann also höher gewesen sein, als in der Tabelle angegeben ist. Uebrigens ist die Entscheidung dieser Frage für die Praxis ziemlich gleichgiltig. — Es ist selbstverständlich nicht möglich, eine dem umgesetzten Chlornatrium entsprechende Menge Natriumbicarbonat zu gewinnen. Das ausgefällte Bicarbonat muss von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit werden, wobei stets Bicarbonat in Lösung geht. Der auf diese Weise eintretende Verlust ist in der Praxis sehr verschieden, je nach Art des Betriebes. Bei Versuchen im Kleinen fand Schreib einen Verlust von nur 5 Proc. des Salzes (procentisch berechnet auf das erhaltene Natriumcarbonat), in der Praxis gelingt es indess nicht, beim Auswaschen mit so geringem Verlust zu arbeiten, derselbe wird immer 10 Proc. und mehr betragen.

Der starke Verlust an Kochsalz ist entschieden als ein Hauptfehler des Ammoniaksodaprocesses anzusehen. Derselbe macht sich namentlich fühlbar bei denjenigen Fabriken, welche ihr Salz von weither beziehen müssen, während die auf dem Salz stehenden Betriebe weniger betroffen werden; indess ist der Verlust für diese immerhin gross genug. — Man kann rechnen, dass in der Praxis zu 100 Kilogrm. Soda von 97 bis 90 Proc. mindestens 200 Kilogrm. Salz verbraucht werden. Die Theorie verlangt nur 110 Kilogrm. Natriumchlorid, also unter Berücksichtigung der Unreinheiten des gewöhnlichen Salzes etwa 115 Kilogrm. Der genannte Verbrauch von 200 Kilogrm. ist übrigens sehr niedrig gegriffen, für gewöhnlich kann man 220 Kilogrm. rechnen und es gibt auch Fabriken, die noch mehr gebrauchen. Das liegt indess an der Art des Betriebes, die Zahl 220 kann überall leicht erreicht werden. Nach Obigem ist also ein Verlust von 100 Kilogrm. Salz als durchschnittlich anzunehmen. — Da dieser Verlust für Fabriken, welche hohe Fracht auf Salz zu tragen haben, immerhin etwa 1,20 Mark auf 100 Kilogrm. Soda beträgt, so ist es von hohem Werthe, Verfahren aufzufinden, welche ohne zu grosse Schwierigkeiten eine Ersparniss an Salz ermöglichen. Man kann hierzu zwei Wege einschlagen, indem man einerseits den Verbrauch an Salz direkt einzuschränken, andererseits dasselbe aus der abfallenden Lösung wiederzugewinnen sucht. Dies letztere Verfahren ist, wenn man nicht zugleich auch sonstige Zwecke verfolgt, entschieden zu theuer; es muss daher der andere Weg betreten werden, nämlich durch besondere

Concentration die Ausfällung des Natriumbicarbonats zu vermehren. — Nach Günsburg soll man darauf hinarbeiten, eine möglichst gesättigte Salmiaklösung zu erhalten, welche dann möglichst wenig Natriumverbindungen enthalten wird. Er empfiehlt eine Lösung, in der bei gewöhnlicher Temperatur auf 58,5 Th. Kochsalz 18,72 Th. Ammoniak enthalten sind; es entpricht das einem Verhältniss von etwas mehr als 1 Aeq. NH_3 : 1 Aeq. NaCl. Nimmt man eine an Salz concentrirte Lösung in diesen Verhältnissen, so würde dieselbe enthalten müssen im Liter 261 Grm. NaCl und 83 Grm. NH_3. Der Gedanke, dass man stets auf eine an Salzen möglichst gesättigte Lösung hinarbeiten müsse, um dadurch das Bicarbonat möglichst unlöslich zu machen, ist unzweifelhaft richtig; dieses Ziel wird aber mit der von Günsburg vorgeschlagenen Lösung nicht erreicht. Schreib hat eine derartige Lösung hergestellt und carbonisirt, dabei aber gefunden, dass dieselbe nach der Carbonisation noch Kochsalz zu lösen vermochte, also keine an Salzen concentrirte Lösung darstellte. Dies führte ihn zu weiteren Versuchen. — Concentrirte ammoniakalische Chlornatriumlösungen, welche kein Salz mehr zu lösen vermögen, sind nach beendigter Carbonisation (bez. schon in einem gewissen Stande derselben) wieder im Stande, mehr oder weniger grosse Mengen davon aufzunehmen. Die Bedingungen, unter denen die Lösung des Kochsalzes erfolgt, sind nach der Carbonisation ganz verändert, die vorher vorhandenen Salze in andere Verbindungen umgewandelt. An Stelle des Kochsalzes und Ammoniaks ist Chlorammonium und kohlensaures bez. doppeltkohlensaures Ammoniak getreten, ein grosser Theil des Natriums bez. des Ammoniaks ist als Bicarbonat ausgefällt. Schreib hat gefunden, dass eine fertig carbonisirte Lösung stets noch eine gewisse Menge Kochsalz löst; die Lösung tritt aber auch schon vor beendeter Carbonisation ein, wie es scheint schon sofort nach erfolgter Bildung von Ammoniumchlorid und Ausfällung von Natriumbicarbonat. Behandelt man eine carbonisirte Lösung, welche noch viel Ammonbicarbonat enthält, mit Chlornatrium, so tritt bei geeigneter Temperatur direkt eine Abscheidung von Natriumbicarbonat ein. In die Lösung eingehängte Salzstücke werden in ganz kurzer Zeit mit Natriumbicarbonat incrustirt. Dieser Vorgang gibt einen werthvollen Fingerzeig, in welcher Weise eine höhere Ausbeute zu erhalten ist. — Es ist möglich, eine ammoniakalische Kochsalzlösung von vornherein so stark mit Salz zu sättigen, dass nach Schluss der Carbonisation eine an Salzen gesättigte Lösung vorhanden ist; letzteres ist aber zu einer möglichst vollständigen Ausfällung des Bicarbonats nöthig. Der gewünschte Zweck lässt sich jedoch erreichen, wenn man der zu carbonisirenden Lösung von Anfang an einen Ueberschuss an Ammoniak gibt (im Verhältniss zum Kochsalz) und eine diesem Ueberschuss entsprechende Menge Chlornatrium in festem Zustande während der Carbonisation der Lösung zusetzt. Bei fortschreitender Behandlung mit Kohlensäure löst sich dann in dem Maasse, wie sich Natriumbicarbonat ausscheidet, Kochsalz in der Flüssigkeit auf, es wird eine immerwährende Concentration an Salzen bewirkt, wodurch die

möglichste Unlöslichkeit des Natriumbicarbonates erreicht werden muss. Die Versuche, welche Schreib in dieser Richtung anstellte, haben auch ein der Theorie entsprechendes Resultat ergeben; es ist ihm gelungen, eine Umsetzung von etwa 80 Proc. des angewendeten Kochsalzes zu erzielen. Hinzu tritt hierbei noch der Vortheil, dass die Carbonisation, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren mit zunehmender Ausfällung des Bicarbonates immer langsamer vor sich geht, in einer stets concentrirt bleibenden Lösung viel leichter und schneller sich vollzieht, die Kohlensäure wird besser verwerthet. Ferner gibt jede Fällung eine höhere Ausbeute, da durch die stärkere Concentration eine weit grössere Menge Salz in Lösung geht und von dieser grösseren Menge ein höherer Procentsatz zersetzt wird. Hierdurch werden die Apparate, die Maschinenkraft, wie überhaupt die ganze Anlage besser ausgenutzt, auch sind die zu destillirenden Flüssigkeitsmengen kleiner. — Die Anwendung des Verfahrens ist in der Praxis leicht und ohne grössere Anlagekosten auszuführen. Eine einfache Vorrichtung, welche die leichte Einführung des Salzes in die Carbonisatoren gestattet, findet sich abgebildet im J. 1886. S. *281. — Bei seinen weiteren Arbeiten über den Ammoniaksodaprocess ist es Schreib gelungen, noch ein anderes Verfahren aufzufinden, durch welches es ermöglicht wird, den Salzverlust auf ein Minimum zu beschränken. Er hatte unter Anderem auch einen Versuch angestellt, indem er eine vom Bicarbonat abfiltrirte Lösung mit Salz sättigte und dann Ammoniakgas hineinleitete. Die so hergestellte Flüssigkeit carbonisirte er zum zweiten Mal, um festzustellen, wie weit durch diese doppelte Behandlung die Umsetzung gebracht werden konnte. Es entstand hierbei, als ungefähr sämmtliches Ammoniak in einfaches Carbonat verwandelt war, ein auffallend grosser Niederschlag von Ammonchlorid. In der abfiltrirten Flüssigkeit, welche vorher eine grössere Menge Salmiak als Kochsalz enthalten hatte, war jetzt das umgekehrte Verhältniss eingetreten. Die Fortführung der Carbonisation in der vom Ammonchlorid getrennten Flüssigkeit ergab dann die Ausfällung von Natriumcarbonat. Weitere Versuche zeigten, dass sich auf diese Erscheinung ein Verfahren gründen lässt, welches die stetige Regenerirung der im Ammoniaksodaprocess abfallenden Salmiak-Kochsalzlaugen gestattet, so dass dieselben stets von Neuem in den Betrieb eingeführt werden können. Leitet man nämlich Ammoncarbonat in Gasform bez. Ammoniak und Kohlensäure in die vom Bicarbonat abfiltrirten Endlaugen und bringt zugleich festes Kochsalz mit denselben in Berührung, wobei die Temperatur am besten etwas hoch gehalten wird, so scheidet sich nach der Abkühlung Chlorammonium in grosser Menge aus, während Ammoncarbonat und Kochsalz in Lösung bleiben. Die so erhaltene Flüssigkeit ist nach der Trennung vom ausgeschiedenen Salmiak direkt wieder zur Carbonisation fertig, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist.

Die Endlauge von der Carbonisation enthielt:

9,4 Proc. NaCl
19,8 „ NH_4Cl.

Dieselbe Lauge ergab nach der Behandlung mit NaCl und $(NH_4)_2CO_3$:

23,1 Proc. NaCl
5,9 „ NH_4Cl
18,5 „ $(NH_4)_2CO_3$.

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung dieser Lösung derart, dass sie ohne Weiteres in den Process wieder eingeführt werden kann. (Vgl. J. 1886. 280.)

Zur Herstellung von Natriumcarbonat und Bicarbonat will M. R. Wood (D. R. P. Nr. 45 714) ein sogen. primäres Gefäss *A* (Fig. 124 u. 125) mit zwei secundären Gefässen *B* und *C* verbinden. Von dem Boden des Speisebehälters *D* führt Rohr *d* in das Gefäss *B*,

Fig. 124.

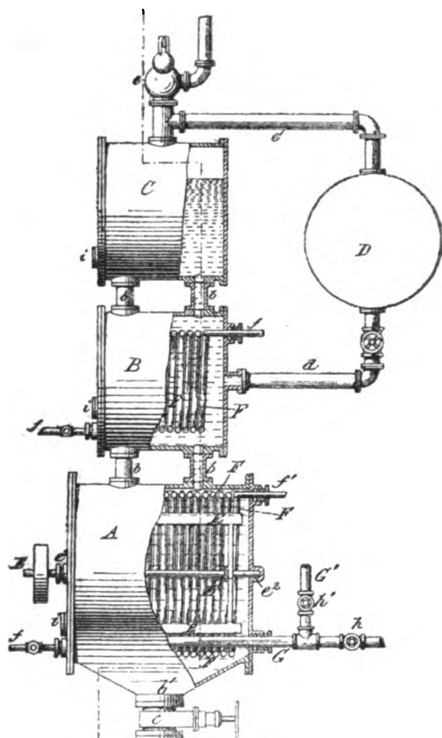
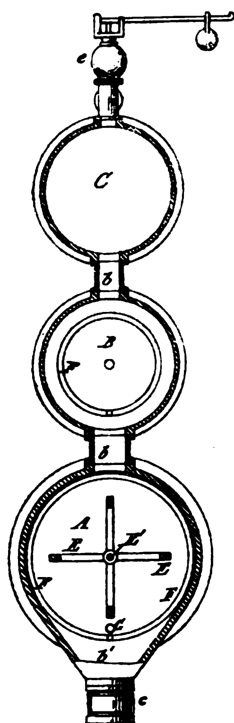


Fig. 125.

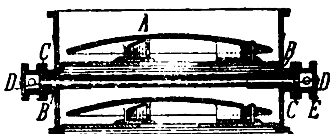


Rohr *e'* dagegen zu dem mit Sicherheitsventil *e* versehenen Behälter *C*. In dem Gefässe *A* ist ein Rührwerk *E* angebracht, welches in den Stirnwänden bei e^2 gelagert ist und eine derselben mit seiner Welle E^1 mittels Stopfbüchse e^3 zur Aufnahme der Antriebsscheibe durchbricht. Das Gefäss *A* ist ferner mit einem Schlangenrohr *F* ausgestattet, welches an einem Ende mit einem Zuflussrohr *f*, am anderen Ende mit dem Abfluss-

rohr f^1 verbunden ist; durch dieses Kühlmittel wird die durch die chemische Reaction entwickelte Hitze abgeleitet. Auch in dem ersten Gefässe *B* ist ein ähnliches Schlangenrohr *F* mit Zu- und Abflussröhren dargestellt, wie auch nöthigenfalls ein Rührwerk hier angebracht sein kann. — Rohr *G* ist in dem Gefäss *A* durchlöchert, so dass eine kräftige Einwirkung der Kohlensäure auf die Lösung stattfinden kann; der Gasstrom kann durch Hahn *h* geregelt werden. An das Gasrohr *G* kann sich ein Zweigrohr G^1 anschliessen, durch dessen Hahn h^1 der Ammoniakgasstrom eingeleitet werden kann. — Die Flüssigkeitsmassen in den einzelnen Gefässen bilden, obgleich sie geschiedene Flüssigkeitskörper von verschiedener specifischer Schwere sind, eine einzige Flüssigkeitssäule, welche das Aufsteigen des Gases durch den ganzen Apparat gestattet; durch Zulass der neuen Flüssigkeit in eines der oberen Gefässe steigt diese Flüssigkeit, die leichter als die bereits theilweise mit Gas gesättigte ist, mit dem aufsteigenden Gase in die Höhe, wodurch zur vervollkommneten Einwirkung des Gases auf die Flüssigkeit Gelegenheit gegeben ist [1]).

Bicarbonatherstellung. Nach B. W. Cogswell in Syracuse (D. R. P. Nr. 41 989) werden zur Verhütung einer schädlichen Erwärmung der Laugen bei der Herstellung von Natriumbicarbonat die Colonnenelemente *A* (Fig. 126 u. 127) an zwei gegenüberliegenden Seiten mit rechteckigen Oeffnungen versehen, welche durch entsprechende Stutzen *B* eingeschlossen werden. Die vorn gerade abgeglichenen Stutzen *B* sind hier mit einem gelochten Flantsch versehen, auf welchem eine am Rande ebenso gelochte Platte *C* befestigt wird. Diese ist im mittleren Theil mit Löchern versehen, in welchen die durch das Element hindurchreichenden Kühlrohre *D* in irgend einer geeigneten Weise abgedichtet werden. Die Rohrenden liegen in Behältern, welche nach innen zu durch die Platten *C*, nach aussen hin durch die Deckel *E* abgeschlossen werden. Der Deckel *E* ist mit zwei Stegen *b* versehen, welche bis auf die Platte *C* reichen und den Deckelraum derart in drei Abtheilungen 1, 2, 3 theilen, dass in den Endräumen 1 und 3 sich je zwei und in dem mittleren Raum 2 sich vier Rohrmündungen befinden. Der an den gegenüberliegenden Rohrenden befindliche Deckel ist nur in der Mitte mit einem Steg b^1 versehen, so dass in jede der hier entstehenden beiden Abtheilungen

Fig. 126.



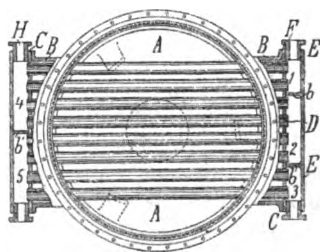


Fig. 127.

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *449.

4 und 5 vier Rohre ausmünden. — Das Kühlwasser tritt durch den Anschlussstutzen *F* in die Abtheilung 1 ein, fliesst durch die beiden hier einmündenden Rohre *D* in die auf der gegenüberliegenden Seite des Elements befindliche Abtheilung 4, tritt in die beiden benachbarten Rohre *D* über und gelangt nach der Abtheilung 2, aus welcher es durch die beiden nächsten Rohre nach der Abtheilung 5 fliesst, um durch die beiden letzten Rohre schliesslich nach der Abtheilung 3 zu kommen. Aus dieser fliesst es durch den Stutzen *C* nach der Kühlvorrichtung des nächsten Elements über. An den Abtheilungen 4 und 5 sind ebenfalls Rohrstutzen *H* angebracht, welche zur Verbindung der Kühlvorrichtung der einzelnen Elemente dienen können. Die Elemente selbst werden in der bei solchen Colonnen üblichen Weise auf einander befestigt.

In dem Carbonisirungsapparat der Ammoniaksodafabrik zu Syrakus, N.-Y. fand W. Leighton[1]) 3 Centim. dicke krystallinische Krusten. In dem Apparat wirken Ammoniak, Kohlensäure und wenig Schwefelwasserstoff auf Salzlösungen, welche kleine Mengen Chlormagnesium, Chlorcalcium und Calciumsulfat enthalten. Die Niederschläge haben das Aussehen von Kesselsteinkrusten, sind halbdurchsichtig, glasig und von grüngelber Farbe; die Oberfläche ist an einzelnen Stellen schwarz; sie enthalten Krystalle, welche octraëdrische Form zu haben scheinen, in Wirklichkeit aber Prismen sind. Die Analyse ergab:

	gefunden:	berechnet:
Chlornatrium	22,23	22,23
Natriumcarbonat	40,62	40,28
Magnesiumcarbonat	31,57	31,92
Calciumcarbonat	3,60	
Eisencarbonat	0,08	
Wasser	0,63	
Kohlensäure (Ueberschuss) . .	0,65	

Die Werthe entsprechen der Formel: $MgCO_3 . Na_2CO_3 . NaCl$. Ein geringer Kohlensäureüberschuss ist vorhanden, es scheint demnach den Carbonaten eine kleine Menge von Bicarbonaten beigemischt zu sein. Die Kruste ist ein Doppelcarbonat von Magnesium und Natrium, welches im molekularen Verhältniss mit Chlornatrium vereinigt ist.

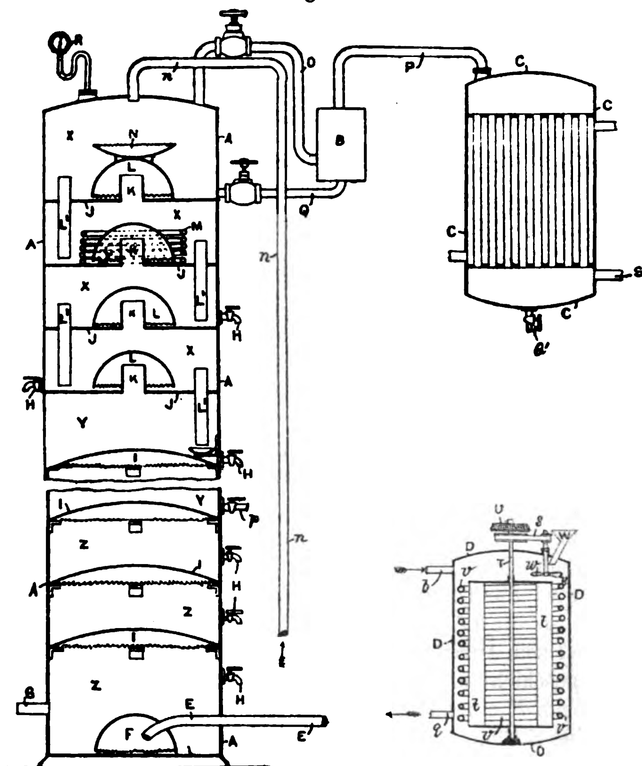
Die Zerlegung von Natriumbicarbonat aus dem Ammoniaksodaverfahren geschieht nach L. A. Staub (D. R. P. Nr. 45107) auf nassem Wege. Er fügt Ammoniak oder eine Verbindung desselben zu dem Bicarbonat, welches in Wasser gelöst oder mit Wasser oder einer Sodalösung aufgemischt wird, und erhitzt die Lösung bis etwas unterhalb des Siedepunktes. Das sich auf Kosten der Kohlensäure des Bicarbonats bildende kohlensaure Ammoniak zersetzt sich bei dieser Temperatur in freie Kohlensäure und Ammoniak, welcher grösstentheils in Lösung bleibt. Dieses verbindet sich wieder mit einem neuen Theile der Kohlensäure des Bicarbonats, um aufs Neue in obiger Weise zersetzt zu werden, so

1) Chemic. News 57 S. 3.

dass schliesslich alles Bicarbonat zu Monocarbonat zersetzt wird. Das Ammoniak übernimmt also die Rolle eines Trägers der Kohlensäure. — Durch weiteres Erhitzen wird dann das Ammoniak ausgetrieben und so eine Lösung von Monocarbonat erhalten, welche bei Anwendung von wenig Wasser auch festes Monocarbonat vertheilt enthält. Das Ammoniak kann in Lösung angewendet oder in Gasform durch eine Lösung oder Mischung von Bicarbonat mit Wasser oder Sodalösung bei oben angegebener Temperatur hindurchgeleitet werden. Erhöhter Druck begünstigt die Reaction, indem sich die Löslichkeit des Ammoniaks bei gleicher Temperatur erhöht, ohne den Zerfall des Ammoniumcarbonats erheblich abzuschwächen. Zur praktischen Ausführung mischt Staub das Bicarbonat, so wie es im Ammoniaksodaprocess erhalten wird, mit Wasser oder Laugen von früheren Arbeiten in einem geschlossenen, mit guter Rührvorrichtung versehenen Apparat bei einer Temperatur von etwa 60°. Zweckmässig bedient man sich zur Ausführung des Verfahrens einer Destillationssäule (Fig. 128). Dieselbe ist in ihrem oberen Theile durch volle Böden *J* mit seitlichen Ueberlaufröhren *L'* und mittleren, von umgestürzten und am Rande ausgezahnten Glocken *L* überdeckten Gaszuleitungsstützen *K* und in ihrem unteren Theile durch aufwärts gebauchte Siebböden *I* in Abtheilungen getheilt. Das Bicarbonat wird, wie es der Ammoniaksodaprocess liefert, mit Wasser oder mit den beim Verfahren entfallenden Flüssigkeiten bei ungefähr 60° in dem mit Heizschlange *v*, Vertheiler *w* und Rührwerk *Tt* versehenen und geschlossenen Mischapparat *D* (Fig. 128) gemischt. Die so erhaltene Bicarbonatlösung oder Mischung wird mittels der Rohrleitung *qn* nach dem oberen Ende der Säule *A* gehoben. Das Ammoniak wird an mehreren Punkten *p* nahe am unteren Ende der Säule eingeführt. An der Einführungsstelle des Ammoniaks wird die Temperatur in der Säule oberhalb 100 bis 120° gehalten, um so die Lösung des Ammoniaks seitens der Flüssigkeit zu verhindern und sein Aufwärtssteigen in der Colonne zu ermöglichen. Die Erwärmung geschieht am zweckmässigsten mittels Dampfes, der bei *E* unter die Glocke *F* eingeleitet und durch deren ausgezahnten Rand in zahlreiche feine Ströme zertheilt wird, welche durch die Lauge aufwärts dringen. Letztere fällt oben zunächst in das Gefäss *N*, fliesst über dessen gezahnten Rand und sammelt sich auf dem vollen Boden *J*, fliesst durch *L'* nach der nächsten Abtheilung über und so fort, bis sie im unteren Theile der Colonne durch die dortigen Siebböden *I* regenartig zertheilt wird. Das Ammoniak und der Dampf steigt fein vertheilt durch die Siebböden *I* nach oben, strömt dort von Abtheilung zu Abtheilung durch die centralen Stutzen *K* unter die umgestürzten Glocken *L*, deren ausgezahnter Rand es zwingt, die auf *I* befindliche Laugeschicht in zahlreichen feinen Strömen zu durchstreichen. Die einzelnen Abtheilungen sind mit Probirhähnen *H* versehen. — In der mit *X* bezeichneten oberen Zone verbindet sich das Ammoniak mit einem Theil der Kohlensäure des Bicarbonats. In dem Maasse, als sich das in *X* gebildete Ammoniumcarbonat mit der Natriumcarbonatlauge dem unteren, d. h. heisseren Theile

der Säule nähert, wird das Ammoniumcarbonat in der mit *Y* bezeichneten heisseren mittleren Abtheilung in freies Ammoniak und in Kohlensäure zerlegt. Ersteres bleibt gelöst, letztere dagegen steigt durch die Säule nach oben und entweicht daselbst durch Rohr *O*, Gasfang *B* und Rohr *P* nach dem Kühler *C*. Erreicht die Flüssigkeit die unterste Zone *Z*, so

Fig. 128.



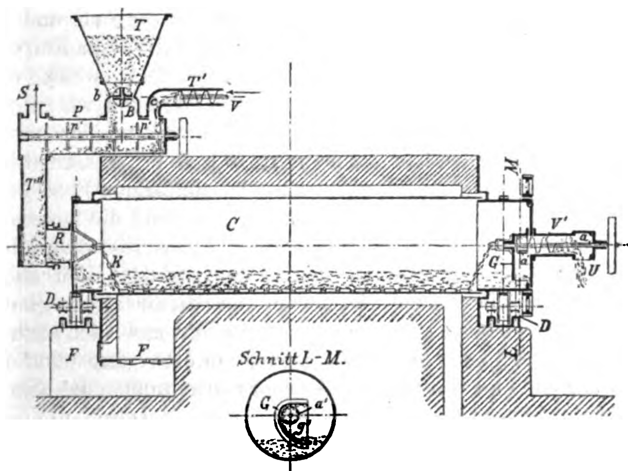
wird wegen der hier herrschenden höheren Temperatur (120°) das Ammoniak, während das kohlensaure Natron in Lösung bleibt, ausgetrieben. Es strömt in der Säule auf dem bezeichneten Wege wieder nach oben, wird schliesslich von der Flüssigkeit wieder absorbirt und wirkt in der Zone *X* wiederum zersetzend auf das Natriumcarbonat. Ist die Säule einmal in gehöriger Weise in Betrieb gesetzt, so dient dasselbe Ammoniak immer wieder und hat man nur etwaige mechanische Verluste zu ersetzen. Das in *B* und *C* sich niederschlagende Dampfwasser bez. abgefangene Ammoniak werden durch Leitung *Q* bez. *Q'* nach der Säule zurückgeleitet. Die Zerlegung des sich während des Processes bildenden Ammoniumcarbonats kann durch Umrühren sehr beschleunigt werden;

doch wird im allgemeinen in der Säule durch die Dampf- und Gasströmung in Verbindung mit der Einrichtung der inneren Abtheilungen hinreichend von selbst auf innige Durchmischung hingearbeitet. — Die vom Ammoniak und der abgespaltenen Kohlensäure befreite Monocarbonatlösung fliesst bei *G* unten aus der Säule ab. — Um die vollständige Absorption des Ammoniaks im oberen Theile der Säule zu sichern, ohne dass gleichzeitig auch Wiederverbindung der gasförmigen Kohlensäure stattfindet, kann man zur Regelung der Temperatur in der Zone *X* eine Kühlschlange *M* anordnen, oder man bewirkt die Regelung durch Einführung entsprechend kühl gehaltener Bicarbonatlauge. — Die Kohlensäure wird fast ganz rein erhalten und kann zur Erzeugung reinen Bicarbonats oder zu anderen Zwecken direkt benutzt werden, für welche unreine Kohlensäure nicht dienlich ist. Die erhaltene Natriummonocarbonatlösung enthält gewöhnlich Spuren organischer Verunreinigungen, von denen man sie durch geeignete Oxydationsmittel, wie unterchlorigsaures Natron, leicht befreien kann. Die Laugen können dann auf krystallisirte Soda oder Aetznatron weiter verarbeitet werden. (Engl. P. 1887 Nr. 8129.)

Zur Verarbeitung der beim Ammoniaksodaverfahren erhaltenen Chloridlösungen versetzt sie C. Wigg (Engl. P. 1887 Nr. 10 295) mit Chlorcalcium, filtrirt das gefällte Calciumcarbonat ab, so dass reines Chlorammonium in Lösung bleibt, welches in geeigneter Weise verwendet werden kann.

Trommelofen zum Trocknen und Zersetzen von Natriumbicarbonat. Nach Solvay & Comp. (D. R. P. Nr. 43 919)

Fig. 129.



liegt innerhalb eines mit Feuerung *F* (Fig. 129) versehenen aufgemauerten Mantels eine aus Blech oder Guss hergestellte Trommel *C*, deren Durchmesser im Verhältniss zu ihrer Länge nur klein ist. Sie tritt

mit ihren Enden aus der Ummauerung heraus und stützt sich daselbst auf drehbar gelagerte Rollen *D*. Diese Trommel kann durch ein (auf der Zeichnung nicht mit dargestelltes) Getriebe um ihre Längsachse in Drehung versetzt werden, während ihr mittels der Feuerung *F* äusserlich Wärme zugeführt wird. Da es für den gehörigen Gang des Calcinirofens nothwendig ist, das Bicarbonat mit bereits calcinirter Soda zu mischen, so besteht der Beschickungsapparat der Trommel aus einem Trichter *T*, unter welchem in dem daran gegossenen Körper *B* eine mit Flügeln *b* besetzte Welle kreist, welche das ununterbrochen in den Trichter nachgefüllte Bicarbonat nur allmählich in den liegenden Rumpf *P* einfallen lässt und so an dieser Stelle den Apparat dicht geschlossen hält. In den Rumpf *P* wird gleichzeitig durch das oben einmündende gekröpfte Rohr *T'* mittels der endlosen Schraube *V* trockenes und heisses Natriumcarbonat (calcinirte Soda) eingeführt, welches dem Ofen an der Ausziehöffnung entnommen wurde. Die Schraube ohne Ende *V* endet etwas vor dem Knie *c* des Rohres *T'*, und es bildet sich so an dieser Stelle durch Anhäufung von Soda ein gasdichter Verschluss. In dieser Weise werden gleichzeitig Bicarbonat und bereits geglühte Soda in den Rumpf *P* befördert, in welchem eine mit Flügeln *p'* besetzte Welle ihre innige Mischung bewirkt. Gleichzeitig schieben diese Flügel das Gemisch nach dem Fallrohr *T''*, welches dasselbe in die Büchse *R* gelangen lässt. Letztere stellt mittels geeigneter Dichtung die Verbindung des stillstehenden Beschickungsapparates mit der Calcinirtrommel *C* her. — Das Ausziehen der calcinirten Soda aus der Trommel *C* geschieht mittels einer Art von Schöpfkelle *G*. Dieselbe ist am Boden der Trommel *C* befestigt, so dass sie sich mit derselben im gleichen Sinne dreht. Bei jeder Umdrehung der Trommel taucht diese Kelle in die Soda und schöpft einen Theil davon auf. Diese aufgeschöpfte Soda fällt beim Emporgehen der Kelle gegen die bis in letztere reichende Welle *a*, welche daselbst mit Brechzähnen *a'* besetzt ist. Infolge hiervon werden etwa zusammengebackene Sodaklumpen zwischen diesen Zähnen und der zu diesem Zweck mit Zähnen *g* besetzten Innenseite der Kelle *G* zermahlen. — Auf der Welle *a* ist ferner noch eine Schraube ohne Ende *V'* so befestigt, dass sie sich entgegengesetzt zur Trommel dreht und die ausgeschöpfte Soda nach dem Ausfallrohr *U* hin schiebt. Auch diese Schraube ohne Ende hört etwas vor der Mündung von *U* auf, so dass sich auch hier ein Sodapfropfen bildet und den Ofen an dieser Stelle beständig dicht hält. — Die sich bei der Calcination aus dem Bicarbonat entwickelnden Dämpfe und Gase ziehen infolge des dichten Abschlusses der Beschickungs- und Ausziehvorrichtung nur durch den auf das Fallrohr *T''* aufgesetzten Stutzen *S* ab. — Durch die beschriebene Einrichtung wird die Beschickung trotz der horizontalen Lage des Ofens in letzterem ohne Hülfe einer Transportvorrichtung regelmässig fortgeschoben. Um auf der Wand der Trommel *C* die Bildung von dichten und also schlecht wärmeleitenden Sodakrusten zu verhindern, ist in die Trommel eine Kette *K* eingehängt, deren schwere und

massive Glieder bei der Drehung der Trommel auf deren Innenwand schleifen.

Ammoniaksoda. Nach E. W. Parnell und J. Simpson (D. R. P. Nr. 43 907) kann bei der Herstellung von Soda nach dem Verfahren (P. Nr. 33 255 und 35 232), in denen das Ammoniak in Form von Schwefelammonium an Stelle des gewöhnlichen in dem Ammoniaksodaprocesse verwendeten Ammoniaks zur Anwendung kommt, je nach der Lage der Fabrik die Beschaffung von Leblanc-Sodarückständen unthunlich sein, während Gyps oder Schwerspath leicht beschafft werden können. Diese können dann, in bekannter Weise mit Kohle reducirt, an Stelle die Sodarückstände verwendet werden. (Vgl. J. 1886. 287; 1887. 533.)

N. Mathieson und J. Hawliczek (D. R. P. Nr. 41 985) machen über ihr Sodaverfahren (J. 1887. 526) ausführliche Mittheilungen. Wenn zu einer Lösung von einem Alkalichlorid oder Sulfat, wie z. B. von Natrium, Kalium oder Ammonium von entsprechender Concentration, eine gesättigte Leblanc'sche Rohsodalauge oder eine Schwefelnatriumlauge oder eine solche Sodalauge, welche nach der Austreibung des Ammoniaks aus dem rohen Bicarbonat des Ammoniaksoda-Processes gewonnen wurde, in geeignetem Verhältniss gemischt und diese Mischung einem Strom von Kohlensäure ausgesetzt wird, scheidet sich nahezu alles Natron als reines Bicarbonat in krystallinischer Form aus, welches von den oben erwähnten Chlorid- oder Sulfatlaugen getrennt werden kann. Wird dann das auf dem Filter zurückbleibende Bicarbonat mit Wasser gewaschen, so erhält man das Bicarbonat nahezu rein. Für die Verarbeitung der Rohsodalaugen bezw. der Rohsoda des Leblanc-Processes benutzt man namentlich Soole mit 16 bis 19 Proc. Chlornatriumgehalt. Die Verwendung solcher Soole zur direkten Auslaugung der Rohsoda bietet Vortheile gegenüber der Mischung von concentrirter Rohsodalauge mit concentrirter Salzsoole, als dadurch nicht nur eine Vermehrung der Sodasalzlaugen vermieden wird, sondern auch eine allenfalls nöthige Abdampfung bezw. Concentration der nach der Bicarbonatausfällung erhaltenen verdünnteren Salzlaugen bis zu deren Sättigung entfällt. Salzsoole von 16 bis 19 Proc. Salzgehalt, wenn mit Rohsoda völlig gesättigt, entspricht einem kohlensauren Natrongehalt von 11 bis 14 Proc. Diese Sodasalzlaugen haben sich in der Praxis für die Behandlung mit Kohlensäure in Bezug auf die vollständige Ausfällung und sonstige Behandlung des Bicarbonats als vortheilhaft erwiesen, und sind, wenn Soole von gleicher Concentration zur Auslaugung angewendet wird, immer in demselben Mischungsverhältniss ohne Schwierigkeit zu erhalten. — Bei der Bildung des doppeltkohlensauren Natrons aus einfachkohlensaurem Natron wird Wasser gebunden; demzufolge findet eine Concentration der nachherigen Salzlaugen durch die Reaction selbst statt. Wird nun dieses durch die Reaction der Lauge entzogene Wasser seiner Menge nach durch das für die Waschung des Bicarbonats nöthige Wasser wieder ersetzt, so ist es leicht möglich, im

Kreislauf fortwährend Soole von constanter Stärke für die erneuerte Auslaugung der Rohsoda zu erhalten. Dieser Umstand gewährt ausser dem einer regelmässigen Arbeit auch noch den besonderen Vortheil, dass Sodaverluste durch die Waschwässer gänzlich vermieden werden. — Die Gewinnung reiner Sodaprodukte aus rohem Schwefelnatrium wird ausgeführt, indem letzteres in Soole von genannter Stärke aufgelöst und sodann die Lauge mit Kohlensäure behandelt wird. Bei der Behandlung der Schwefelnatriumsalzlaugen durch Kohlensäure wird das Natron ebenfalls als doppeltkohlensaures Natron gefällt; der Schwefel wird in Form von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Dieser kann zu Schwefligsäure verbrannt, wieder zur Schwefelsäurefabrikation oder auf sonstige Art verwendet werden. — Die durch beide Methoden gewonnenen Sodasalzlaugen werden nun einer ersten Behandlung mit Kohlensäure unterzogen, um die darin enthaltenen Verunreinigungen, als: Thonerde, Kieselsäure und Eisen, zu entfernen. Diese Reinigung wird am besten in hohen, cylindrischen Gefässen ausgeführt, welche zur besseren Gasvertheilung mit gelochten Platten versehen sind. Sobald die ersten Zeichen einer Bicarbonatausfällung sichtbar werden, ist die Reinigung vollständig; die Laugen werden nun filtrirt oder klären gelassen und sind somit zur Ausfällung des reinen Bicarbonats bereit. — Es ist bekannt, dass das rohe Bicarbonat des Ammoniaksoda-Processes nicht direkt zur Erzeugung von reinem, marktfähigem doppeltkohlensauren oder reinem einfachkohlensauren Natron verarbeitet werden kann, insbesondere seines Ammoniakgehalts wegen, und weil ferner demselben gewisse Verunreinigungen, als Thonerde, Eisen, kohlensaurer Kalk und Magnesia, anhaften. — Das rohe Bicarbonat wird unter Erwärmung bezw. Kochen in Soole von genannter Stärke aufgelöst, d. i. theilweise in einfachkohlensaures Natron verwandelt; von den entweichenden Gasen wird das Ammoniak wiedergewonnen und die Kohlensäure einer weiteren Verwendung zugeführt. Die erwähnten weiteren Verunreinigungen werden durch Absetzenlassen oder Filtration entfernt. Die Laugen sind nun zur direkten Ausfällung des Bicarbonats bereit. — Sollten anstatt Chlornatriumlaugen (Soole) solche von schwefelsaurem Natron als Lösungsmittel verwendet werden, so gelten dabei ganz die gleichen Verhältnisse für Concentration sowohl als auch für Ausführung. — Die Ausfällung des reinen Bicarbonats durch Kohlensäure geschieht im Absorptionsapparat, einem hohen, gusseisernen, cylindrischen Gefässe, welches durch gelochte Zwischenplatten in Fächer abgetheilt ist, indem man die Kohlensäure unter erhöhtem Druck in die Lauge einpresst; diese muss eine Temperatur von 26 bis 30° haben, damit das Bicarbonat in krystallinischer Form sich abscheide. — Es ist ferner beobachtet, dass während der Behandlung der Laugen bezw. Ausfällung des Bicarbonats durch Kohlensäure diese Einfluss auf die in der Rohsoda enthaltenen Cyanide und Sulfide ausübt, indem sie in der Weise zersetzt, dass die äquivalente Menge Bicarbonat gefällt wird und Cyangas und Schwefelwasserstoff entweichen. — Nachdem nun nahezu alles

Natron als Bicarbonat ausgefällt wurde, lässt man die Lauge mit dem Bicarbonat entweder auf ein Vacuumfilter laufen oder schleudert sie, um den Niederschlag von der Salzlauge zu trennen. Das Bicarbonat wird jetzt nur noch mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, bis alle Salzlauge daraus entfernt ist. Dies zur Waschung verwendete Wasser soll seiner Menge nach der durch die Bicarbonatausfällung verbrauchten Wassermenge entsprechen, um so, wenn das Waschwasser mit der Salzlauge vereinigt ist, diese wieder auf den ursprünglichen Concentrationsgrad zurückzubringen.

Reinigung von Natriumbicarbonat. Nach M. R. Wood (Engl. P. 1888 Nr. 8958) wird rohes Natriumbicarbonat mit Wasser gemischt und unter Druck durch Einpressen von Luft in das Gemisch auf 82° bis 98° erwärmt [1]).

Um Natriumbicarbonat von Ammonverbindungen und theerigen Stoffen zu reinigen, soll es nach J. Watts und W. A. Richards (Engl. P. 1886 Nr. 10 955) in Wasser gelöst und die Lösung stark abgekühlt werden. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge soll mit Chlornatrium versetzt angeblich nochmals reines Bicarbonat abscheiden.

Rhodanhaltiges Natriumbicarbonat (englisches) fand E. Uescher [2]) im Handel.

Die Rothenfelder Salinen- und Soolbad-Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 42 756) empfiehlt die Anwendung einer mechanischen Rühr- und Transportvorrichtung für Calcinir- und Trockenöfen, bestehend aus einem mit abwechselnder Bewegung versehenen Schlitten oder Wagen, welcher beliebig viele im Grundriss gegen einander versetzte Krätzer von doppelt, jedoch nach den beiden Seiten verschieden spitzem, keilförmigem Querschnitt trägt, welch' letzterer ein ununterbrochenes Rühren und Forttransportiren der zu trocknenden Masse in der Richtung der stumpferen Keilspitze bewirkt.

b) *Leblancsoda und Sulfat.*

Zur Herstellung von Natriumsulfat will A. Walker (Engl. P. 1887 Nr. 9760) zwei eiserne mit Scharmotte ausgelegte Cylinder verwenden [3]).

Beim Sulfatmuffelofen von M. Bair (D. R. P. Nr. 43 240) wird die Muffelwölbung von einer Anzahl Wölbungsrippen getragen, welche aus Ziegeln von einer für die Haltbarkeit der Wölbung genügenden Stärke hergestellt sind. Auf diesen Rippen sind dünne, aus Porzellan o. dgl. hergestellte Platten derart angebracht, dass sie immer auf je zwei Rippen aufliegen, so dass die über die Wölbung hinstreichen-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *615.
2) Apotheker-Ztg. 1888 S. 610.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *656.

den Feuergase durch dieselben ihre Wärme an das Innere der Muffel leicht abgeben.

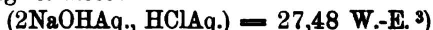
Eisenfreies Natriumsulfat. Nach D. Herman (Engl. P. 1887 Nr. 13 983) wird Rohsulfat in Wasser gelöst, das Eisen durch Chlorkalk oxydirt und durch ein Alkali gefällt. Das Filtrat wird in Pfannen mit mechanischen Rührwerken concentrirt, und scheidet sich das wasserfreie Sulfat in Form eines körnigen Krystallpulvers aus, welches ausgesoggt und geschleudert wird.

Zur Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfat erwärmt H. Pemberton[1] (Amer. P. 392 286) Glaubersalz in einer heiss gesättigten Glaubersalzlösung bis es schmilzt; zurück bleibt wasserfreies Salz.

Zur Herstellung von trocknem Natriumsulfit will J. M. Callet (Engl. P. 1886 Nr. 11 518) auf gepulvertes Aetznatron Schwefligsäure einwirken lassen.

Zur Herstellung von Schwefelnatrium lassen Gossage, Matthieson und Hawliczek (Engl. P. 1886 Nr. 12 480) Natriumsulfat und Kohle durch einen mit glühendem Koks gefüllten Schachtofen fliessen.

Die Reactionen der Sodafabrikation in Rücksicht auf thermochemische Verhältnisse bespricht G. Lunge[2]. Der Leblancprocess beginnt mit einer Umsetzung, welche jedenfalls mit einer positiven Wärmetönung verbunden ist. In verdünnterer wässriger Lösung ist diese:

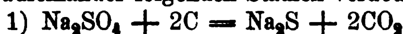

$$(2NaOHAq., HClAq.) = 27{,}48 \text{ W.-E.}$$ [3]


$$(2NaOHAq., SO_4H_2Aq.) = 31{,}38 \text{ W.-E.}$$

Bezogen auf die Neutralisationswärmen für die Bildung von festen wasserfreien Salzen ist der Wärmewerth der Reaction zwar sehr gering, aber immer noch positiv, nämlich $29{,}84 < 30{,}46$. Es wird also Wärme frei, und die Reaction geht leicht und glatt vor sich. Dabei erhalten wir das Chlor, wenn auch nicht im freien Zustande, doch in dem des sehr „reactionsfähigen“ Chlorwasserstoffs, welcher in Form von Salzsäure viele Verwendungen zulässt, sonst aber leicht in freies Chlor umzuwandeln ist. Die Natur hat uns zur Vermittlung hier wiederum einen „activen“ Körper, d. h. einen solchen von grosser chemischer Energie in dem Mangandioxyd zur Verfügung gestellt; und lange Zeit begnügte man sich damit, diesen Vorrath auszunutzen, der aber schon bedenklich auf die Neige ginge, wenn nicht das Weldon'sche und das Deacon-Hurter'sche Verfahren (um nur die im wirklichen Grossbetrieb stehenden zu nennen) es ermöglicht hätten, den Luftsauerstoff auf indirektem Wege zur Abscheidung von Chlor aus Salzsäure heranzuziehen. Wenn auch beide genannten Verfahren keineswegs vollkommen sind, insofern

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *331.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 95.
3) D. h. grosse Wärmeeinheiten = 1000 gewöhnliche; siehe S. 457.

als sie nur ein Drittel, bez. die Hälfte des Chlors zu verwerthen gestatten, so ist doch der Leblanc-Process nach dieser Richtung insofern als abgerundet, wenn auch nicht als vollkommen abgeschlossen zu betrachten, als er der Industrie weit mehr Chlor darbieten konnte, als diese bisher zu verwenden vermochte. — Nicht so günstig steht es mit der anderen Seite des Leblancprocesses. Das System (Na_2, S, O_4) entspricht 328,6 W.-E., dagegen (Na_2, C, O_3) nur 271,1 W.-E. Die Neutralisationswärmen (in verdünnter Lösung) sind 31,38 gegen 20,18. Die Wärmetönung ist hier eine abnehmende, und man kann von vorn herein erwarten, dass der Uebergang von dem ersten zu dem zweiten Körper kein direkter sein wird. Man schlägt auch wirklich einen Umweg ein, der durch die beiden aufeinander folgenden Stadien verdeutlicht wird:



1) $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$



2) $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$.

Das Stadium 2 kann in thermochemischer Beziehung ausser Acht gelassen werden; es ist zwar in der That bei den festen Körpern exothermisch, aber die Wärmetönungen sind beinahe identisch: 88,2 + 269,25 = 357,45 gegen 271,1 + 92 = 363,1. In Gegenwart von sehr viel Wasser geht der Unterschied nach der anderen Seite: 373,23 gegen 369,43, was recht gut damit stimmt, dass beim Auslaugen um so mehr Na_2S zurückgebildet wird, je verdünnter die Lösung ist, und je länger die Berührung dauert. Das obige Stadium 1 ist endothermisch: (Na_2, S, O_4) = 328,6; (Na_2, S) + 2(C, O_2) = 88,2 + 196 = 284,2, und ist mithin auf thermochemischem Wege allein nicht erklärbar. Es geht freilich nur in der Glühhitze vor sich, und werden dafür wohl ähnliche Bedingungen gelten, wie bei der oben erwähnten Reihe von Metalloxyden, deren Reduction durch Kohlenstoff auch nur durch Mitwirkung äusserer Wärme zu erklären ist. Wie dem auch sei, wir sind nun durch Benutzung der chemischen Energie der Schmelzkohle, sowie der durch Verbrennung von anderer Kohle erzeugten Wärme zu zwei neuen Körpern gelangt, von denen das Natriumcarbonat eben das Endziel der Operation bildet, während das Schwefelcalcium zunächst als Abfallprodukt erscheint, und in der grossen Mehrzahl der Sodafabriken (namentlich fast allen englischen) auch heut noch als solches behandelt wird. (Vgl. S. 446.)

F. Hurter[1]) stellt ebenfalls thermochemische Betrachtungen über das Leblanc'sche Verfahren an.

Sodarückstände will J. Hanson (Engl. P. 1887 Nr. 10818) an der Luft oxydiren lassen, sodass auf Zusatz von Salzsäure Schwefligsäure entweicht, welche in die Bleikammern geleitet werden soll. (Wohl aussichtslos; vgl. S. 391.)

Sodarückstände wollen E. W. Parnell und J. Simpson (Engl. P. 1887 Nr. 9873) mit Ammoniumcarbonat behandeln, das erhaltene Schwefelammonium durch Kohlensäure zerlegen (vgl. J. 1887. 533).

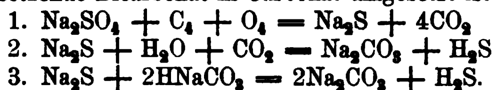
1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 719.

Verarbeitung von Sodarückständen zu Portland-Cement. Nach Rigby[1]) werden von der Widness Alkali Company seit einem Jahre wöchentlich 50 Tonnen Cement nach seinem Verfahren in folgender Weise hergestellt. — Die Rückstände werden mit Wasser ausgelaugt, um sie von Alkalien und Schwefelverbindungen zu reinigen. Der zurückbleibende kohlensaure Kalk wird abgepresst und der Schlamm mit Thon im passenden Verhältniss gemischt. Das Gemenge wird in bekannter Weise geformt, getrocknet und gebrannt.

c) *Sonstige Sodaverfahren und Aetznatron.*

Neues Sodaverfahren. W. Stavely[2]) zersetzt Kalium- oder Natriumsulfat durch Kalk unter Vermittelung von Kresol. Eine Lösung des genannten Sulfats wird in einem mit Rührapparat versehenen Gefässe mit kresylsaurem Kalk bez. mit einem Gemisch von Kresol und gelöschtem Kalk versetzt. Es entsteht eine Lösung von kresylsaurem Natron und ein Niederschlag von Gyps. Die abfiltrirte Lösung wird durch Kohlensäure (aus Feuerungen oder Kalköfen) in Kresol, welches sich abscheidet und auf der Lösung schwimmt, und kohlensaures Natron zersetzt.

Zur Herstellung von Soda wird nach J. B. Thompson (Engl. P. 1887 Nr. 10 900) Natriumsulfat zu Sulfid reducirt, indem es, mit der Hälfte seines Gewichts pulverisirter Kohle gemischt, in einem Flammofen auf etwa 1000° erhitzt wird, bis die Kohlenoxydflammen auf der Masse verschwinden. Nach dem Herausziehen und Abkühlen wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Kohlensäure behandelt. Der hierfür verwendete Apparat besteht aus einem langen Kessel mit halbrundem, luftdichtem Deckel. In demselben liegt eine Welle mit einer Reihe schraubenförmig angeordneter Platten. Diese Platten tauchen beim Drehen der Welle zur Hälfte in die Flüssigkeit. Die Kohlensäure wird dadurch sehr schnell gelöst. Der entweichende Schwefelwasserstoff soll auf Schwefelsäure oder Schwefel verarbeitet werden. Das Einleiten von Kohlensäure wird bis zum beginnenden Ausscheiden von Natriumbicarbonat fortgesetzt; die Lauge wird nun gekocht, bis alles Sulfid durch das sich zersetzende Bicarbonat in Carbonat umgesetzt ist:



1. $Na_2SO_4 + C_4 + O_4 = Na_2S + 4CO_2$
2. $Na_2S + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2S$
3. $Na_2S + 2HNaCO_3 = 2Na_2CO_3 + H_2S.$

Zur Herstellung von Soda wird nach G. E. Davis (Engl. P. 1887 Nr. 11 846) ein Alkalichlorid durch Ueberleiten von Luft, Schwefligsäure und Dampf in Sulfat und Chlorwasserstoff umgesetzt. Ueber das noch heisse Sulfat wird Wassergas durch die Apparate geleitet. Kohlen-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 301.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 807.

oxyd geht ohne Einwirkung durch, während Wasserstoff das Sulfat zu Sulfid reducirt:



$$Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O.$$

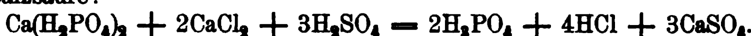
Kohlenoxyd und überschüssiger Wasserstoff werden in einem Gasometer gesammelt. Das Sulfid wird dann mittels Kohlensäure und Dampf in Carbonat umgewandelt. Der hierbei frei werdende Schwefelwasserstoff wird zu Schwefligsäure verbrannt. Die nöthige Kohlensäure wird dadurch erhalten, dass man das entweichende Gemisch von Kohlenoxyd und Dampf über erhitzte Flächen leitet, wodurch eine Umsetzung in Kohlensäure und Wasserstoffgas erreicht werden soll.

A. Delhaye (Engl. P. 1887 Nr. 4371) will Calciumphosphat mit Salzsäure zerlegen:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2.$$

Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das gefällte Calciumsulfat abfiltrirt. Die saure Lösung enthält Phosphorsäure und Salzsäure:



$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaCl_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 4HCl + 3CaSO_4.$$

Sie wird mit Chlornatrium gemischt und erhitzt, bis alle Salzsäuredämpfe entwickelt sind. Bei 200° bildet sich Mononatriumphosphat, welches durch Kochen mit Kalkmilch in Aetznatron und dieses durch Kohlensäure in Soda übergeführt werden soll. (?)

Zur Herstellung von Soda wird nach F. Trickett und J. Noads (Engl. P. 1888 Nr. 7754) eine gesättigte Lösung von Chlornatrium elektrolytisch zersetzt. Das Metall der Anode wird in das entsprechende Chlorid verwandelt und als solches gefällt. Zu der klaren Lösung soll kohlensaurer Kalk oder ein anderes geeignetes Material zugesetzt werden, welches Kohlensäure abgibt und noch in Lösung befindliche Spuren von Metall oder fremder Substanzen fällt. Die Lösung wird dann concentrirt und der Krystallisation überlassen. Die gefällten Metallchloride sollen durch Rösten in Oxyde übergeführt werden. (?)

Neues Natronsalz, dessen Zusammensetzung der Formel $Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O$ entspricht, wollen J. Watts und W. A. Richards (D. R. P. Nr. 43 583) dadurch gewinnen, dass sie eine wässrige Lösung von entsprechender Zusammensetzung bei 35° krystallisiren lassen. Die Lösung wird dadurch erhalten, dass dem Natriumbicarbonat $^1/_3$ seiner Kohlensäure entzogen wird, entweder durch Wärme und Zusatz von Wasser vor oder nach dem Erhitzen, oder durch Zusatz einer solchen Menge Natriummonocarbonat oder Aetznatron oder einer alkalischen Erde zu der Lösung von Bicarbonat, dass in der Lösung mindestens 3 Aeq. Natron auf 4 Aeq. Kohlensäure sich vorfinden.

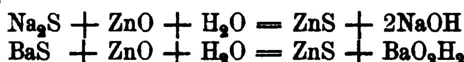
Alkalicarbonatlaugen von 18 bis 20° B. können nach H. Herberts in Barmen (D. R. P. Nr. 43 492) völlig in Aetzalkalien übergeführt werden, wenn unter Druckverminderung gearbeitet wird. Das kohlensaure Natron bez. Kali wird in einem Lösegefäss mit der nöthigen Menge Wasser und Aetzkalk versetzt und dann in einem Vacuumapparat unter Luftleere behandelt, wobei die Lauge durch ein eingebautes Rührwerk

fortwährend in Bewegung gehalten wird, damit ein Niederschlagen und Festsetzen des Kalkes verhindert wird. Die Laugen sollen dann ebenfalls unter Luftleere in geschlossenen Gefässen filtrirt werden, worauf der bei der Filtration zurückbleibende kohlensaure Kalk durch Behandlung mit hochgespanntem Wasserdampf ausgelaugt und möglichst wasserfrei erhalten wird.

Aetzalkalien. Zur Zerlegung von Alkalicarbonat durch Glühen mit Eisenoxyd (J. 1883. 333) ist nach Löwig (D. R. P. Nr. 41 990) unreine Soda nicht geeignet. Er mischt daher sogen. Ammoniaksoda mit der nöthigen Menge Eisenoxyd, glüht gelinde und bringt das Gemisch in einen Drehofen; Kohlensäure soll entweichen [1]).

Soda wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom nach W. Dittmar theilweise in Aetznatron übergeführt.

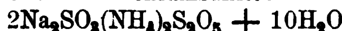
F. P. E. de Lalande (D. R. P. Nr. 41 991) empfiehlt die Herstellung von Aetzalkalien und Hydraten der alkalischen Erden mit Zinkoxyd:



$$Na_2S + ZnO + H_2O = ZnS + 2NaOH$$
$$BaS + ZnO + H_2O = ZnS + BaO_2H_2$$

Das Schwefelzink wird durch Rösten wieder in Zinkoxyd übergeführt, welches vor der Wiederverwendung durch Erhitzen mit Natronlauge reactionsfähig gemacht wird.

Zur Herstellung von Natriumsulfit und Natriumhydrat bringt G. Tauber (D. R. P. Nr. 43 921) eine Lösung von Natriumsulfit mit einer Lösung von Ammoniumbisulfit, oder umgekehrt eine Lösung von Natriumbisulfit mit einer Lösung von Ammoniumsulfit zusammen; es scheiden sich bei geeigneter Concentration Krystalle eines Doppelsalzes, des Natrium-Ammoniumsulfits:



$$2Na_2SO_3(NH_4)_2S_2O_5 + 10H_2O$$

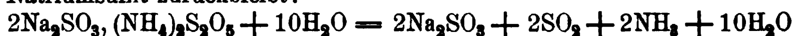
aus. Dasselbe geschieht, wenn man ein Sulfit durch ein Chlorid ersetzt:

$$4NaCl + 6NH_4HSO_3 = 2Na_2SO_3,(NH_4)_2S_2O_5 + 4NH_4Cl + 2SO_2 + 3H_2O;$$



$$4NaCl + 4(NH_4)_2SO_3 = 2Na_2SO_3(NH_4)_2S_2O_5 + 4NH_4Cl + 2NH_3$$

Bei der Darstellung des Doppelsalzes verfährt man am besten so, dass man die berechnete Menge Ammoniak und Schwefligsäure bis zur eben beginnenden sauren Reaction unter Abkühlen in die gesättigte Chlornatriumlösung einleitet. Hierbei scheidet sich der grösste Theil des Doppelsalzes aus und wird vom anhängenden Chlorammonium durch Ausschleudern getrennt. — Das Doppelsalz führt man in Natriumsulfit über durch Erwärmen auf ungefähr 110°, wobei Ammoniak, Schwefligsäure und Wasser sich verflüchtigen und durch Einleiten in Chlornatriumlösung wieder nutzbar gemacht werden können, während neutrales Natriumsulfit zurückbleibt:

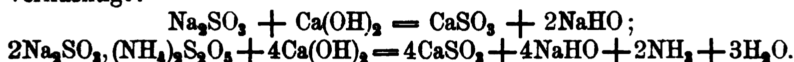


$$2Na_2SO_3, (NH_4)_2S_2O_5 + 10H_2O = 2Na_2SO_3 + 2SO_2 + 2NH_3 + 10H_2O$$

Will man Natronhydrat darstellen, so zersetzt man das gewonnene Natronsulfit oder das Doppelsalz durch Kochen mit Kalkhydrat,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *149.

wobei unlöslicher schwefligsaurer Kalk als Nebenprodukt entsteht, Natronhydrat sich bildet, und bei Verwendung des Doppelsalzes Ammoniak sich verflüchtigt:



$$Na_2SO_3 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 + 2NaHO;$$
$$2Na_2SO_3, (NH_4)_2S_2O_5 + 4Ca(OH)_2 = 4CaSO_3 + 4NaHO + 2NH_3 + 3H_2O.$$

Zur Bestimmung von Aetznatron neben Soda titrirt man nach Isbert und Venator[1]) eine abgewogene, bez. gemessene Menge der Probe, welche erforderlichenfalls vorher in Wasser gelöst bez. verdünnt wurde, nach völligem Erkalten in der gewöhnlichen Weise mit Normalsäure unter Zusatz von einigen Tropfen einer alkoholischen Lösung Rosolsäure, bis ein Tropfen der Normalsäure eben eine deutliche Gelbfärbung hervorruft; man kann diesen Punkt sehr leicht und sehr scharf erkennen. Die verbrauchten Kubikcentim. geben den Gehalt an Aetznatron an. Beim nunmehrigen Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden bemerkt man, dass sehr bald wieder die frühere rothe Farbe eintritt. Durch weiteren Zusatz von Normalsäure unter beständigem Kochen bis zur bleibenden Gelbfärbung kann man nun leicht die Gesammt-Alkalität, und aus der Differenz beider den Gehalt an kohlensaurem Alkali erfahren.

Der 24. Jahresbericht des englischen Hauptinspectors der Alkaliwerke für 1887 ist in London bei Eyre & Spottiswoode erschienen. — Die hierhin gehörenden chemischen Werke haben um 17 zugenommen. In England und Irland waren 927 und in Schottland 139, zusammen 1066 in Thätigkeit. Die Alkaliwerke allein haben der Zahl nach abgenommen, obwohl die einzelnen vergrössert sind und in vielen verschiedene Verfahren ausgeführt werden. Die Zusammenstellung ergibt: 66 Alkaliwerke, 28 Fabriken für Salzsäure mit dem Cylinderverfahren, 21 Kupferwerke mit dem nassen Verfahren, 324 Schwefelsäurefabriken, 26 Gaswasserwerke, 96 Salpetersäurefabriken, 311 Werke zur Gewinnung von Ammoniumsulfat und -Chlorid, 58 Chlor- und Bleichpulverfabriken, 78 Salz- und 94 Cementfabriken.

Die Rauchgase enthielten im Kubikm. 0,25 Grm. Salzsäuregas, während im Verhältniss zu der verdichteten Säure i. J. 1885 2,39, i. J. 1886 noch 2,13 und 1887 nur 1,99 Proc. entwichen. Die aus den Bleikammern abziehenden Gase enthielten im Kubikm. i. J. 1885 3,7 Grm., i. J. 1886 nur 3,5 Grm. und 1887 wieder 3,7 Grm. Schwefelsäureanhydrid. Die Gase der Düngerfabriken zeigen eine fortwährende Abnahme des Säuregehaltes; 1885 hielt 1 Kubikm. 1,6 Grm., i. J. 1887 jedoch nur 1,1 Grm. Alle diese Zahlen überschreiten die im Alkali-Gesetz von 1881 angegebenen Grenzwerthe nicht. Darnach können die Rauchgase der Salzsäurefabriken im Kubikm. 0,45 Grm. Säure enthalten und 5 Proc. der verdichteten Säure dürfen entweichen. (J. 1880. 243 u. 327.)

Zu dem Kampf zwischen den Leblanc- und den Ammoniaksodafabriken wird bemerkt, dass etwa 60 000 000 Mark in der Leblancindustrie stecken, welche bei einem Siege des Ammoniakverfahrens grösstentheils verloren gehen. Ausschlaggebend sind die Nebenprodukte. Gelingt es den Ammoniakfabriken, Chlorkalk und Kaliumchlorat ebenso billig mit ihrem Chlor herzustellen wie ihre Gegner, so müssen diese ihre Fabriken schliessen. Sind diese dagegen im Stande, mehr wirksames Chlor aus dem Salz, und den Schwefel der Rückstände billig zu gewinnen, so ist ihre Zukunft gesichert. Zu erwähnen ist hier das Verfahren Chance (S. 391), nach welchem fast der ganze, etwa 15 Proc. betragende Schwefel aus den Rückständen gewonnen werden soll. In der Nähe von Widnes lagern über 8 000 000 Tonnen Rückstände, zu denen täglich 1000 Tonnen hinzu-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 109.

kommen. Die Gesammtherstellung soll jährlich nicht unter 1 500 000 Tonnen betragen.

Im Jahre 1887 wurden 736 017 Tonnen Salz in den Alkaliwerken zersetzt und zwar 577 381 Tonnen in den Leblancfabriken.

Die gegenwärtige Lage der Sodaindustrie in England bespricht auch A. Fletcher[1]). Gegenwärtig werden in Grossbritannien jährlich 713 000 Tonnen Kochsalz zersetzt. Von der daraus zu erhaltenden Salzsäure gehen keine 2 Proc., entsprechend 12 000 Tonnen Salz, verloren. Der ganze Rest wird zu Chlorprodukten verarbeitet. Redner sieht daher den gegenwärtigen Chlorkalkpreis als den natürlichen an, der nicht dauernd herabgedrückt werden könne, selbst wenn der gegenwärtig bestehende Cartellverband der Fabrikanten aufgelöst werden sollte. Denn mehr Chlor als gegenwärtig könnte nicht fabricirt werden, ohne zugleich auch die Produktion von Sulfat zu vergrössern, und diese findet bei dem jetzigen Preise schon mit einem Verlust statt.

Ja, bei den gegenwärtig bestehenden chemischen Processen würden die Leblanc-Sodafabrikanten sogar noch einen weiteren Fall der Sodapreise ertragen können, weil dieselben sich durch Erhöhung des Chlorkalkpreises schadlos halten könnten. Nur wenn alle Fabrikanten einen Process anwenden sollten, durch welchen man für die Tonne Kochsalz mehr Chlorkalk fabriciren könnte als jetzt, würden sich — damit sich der Reingewinn ausgliche — die Produktionen etwas verschieben: die Leblanc-Fabrikanten würden etwas weniger Soda, und die Ammoniakfabrikanten entsprechend mehr Soda erzeugen.

Der eigentliche Todeskampf der Leblanc-Sodaindustrie würde erst dann beginnen, wenn es gelänge in Verbindung mit der Ammoniak-Sodafabrikation Chlorkalk billig herzustellen. Für die verschiedenen Processe, welche zu diesem Zwecke vorgeschlagen sind, lassen sich jetzt noch keine genauen Kostenberechnungen aufstellen, jedoch lassen sich einige allgemeine Anhaltspunkte gewinnen.

Der Hauptvortheil des Leblanc-Processes beruht in der enormen Leistungsfähigkeit des Rohsodaofens: Kein anderer Apparat kann in verhältnissmässig so kleinem Raum so viel Soda erzeugen.

Die Mengen von Kohle, welche im Leblanc- und Ammoniakprocess verbraucht werden, verhalten sich wie 5 zu 3, aber die letztere Menge umschliesst nur diejenige Menge Kohle, welche für den eigentlichen Sodaprocess verbraucht wird, die noch kein Chlor producirt. Nun aber werden alle die vorgeschlagenen Chlorprocesse sicherlich ganz bedeutende Mengen von Kohle verbrauchen, und dadurch wird sich das Gleichgewicht zwischen beiden Sodaprocessen wieder herstellen.

Chlor.

Die grösste Beachtung verdient z. Z. das Weldon-Pechiney'sche Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium[2]). In Salindres wird dasselbe nach J. Dewar[3]) in folgender Weise ausgeführt. Zum Lösen der Magnesia dient ein Bottich, welcher mit einem Rührwerk versehen ist. Man lässt die Salzsäure langsam einfliessen und setzt nach und nach die Magnesia zu. Eine bedeutende Temperaturerhöhung findet statt und wenn diese bis zum Siedepunkt der Lösung gestiegen ist, lässt man etwas abkühlen. Enthält der Bottich genügend Chlormagnesium, so setzt man Magnesiumoxyd im Ueberschuss zu, fällt dadurch die Unreinigkeiten aus, lässt den Niederschlag absitzen,

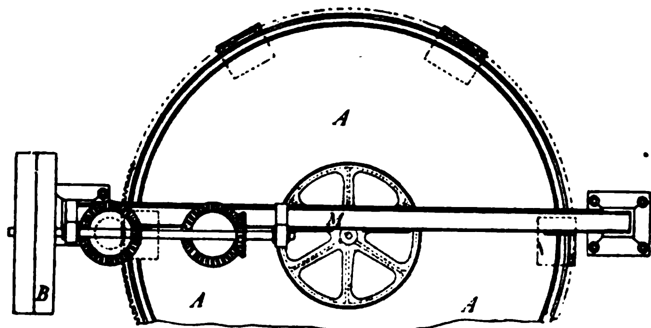
1) Chem. Industrie 1887 S. 467.

2) Bull. soc. scient. industr. de Marseille 1888; Annal. industr. Juli 1888; vgl. J. 1887. 544.

3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1887 S. 773.

zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft ab, bis sie der Formel $MgCl_2 . 6H_2O$ entspricht, versetzt dann mit 1,3 Aeq. MgO zur Bildung von Oxychlorid. Zur Mischung dient eine, auf Rollen *a* drehbare runde Eisenpfanne *A* (Fig. 130 und 131); der Antrieb erfolgt durch Zahnrad *c* von der Riemenscheibe *B* aus, welche auch die Rührer *C*, *D*, *E* in

Fig. 130.



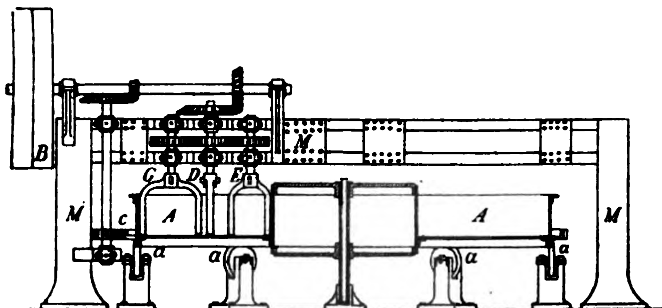


Fig. 131.

Bewegung versetzt. Die Magnesia wird durch ein Becherwerk in die Pfanne, welche das concentrirte Magnesiumchlorid enthält, unter Umrühren eingetragen. Unter Wärmeentwicklung bildet sich das Oxychlorid und erstarrt zu einer, von den Rührern in Stücke vertheilten harten Masse. Das Oxychlorid hat folgende Zusammensetzung:

$MgCl_2$	35,00;	Cl = 26,16 Proc.
MgO	19,84	
H_2O	41,16	
Unreinigkeiten . .	4,00	

Dasselbe wird zerkleinert und gesiebt. Was durch ein 5 Millim.-Maschensieb fällt, wird dem Chlormagnesium bei der Oxychloridbereitung wieder zugesetzt. Das körnige Oxychlorid wird darauf getrocknet. Hierbei soll die Temperatur 300° nicht überschreiten. Pechiney wendet zu Salindres als Trockenkammer einen aus Mauersteinen her-

gestellten Kanal an. Das Oxychlorid befindet sich in je 7 Schichten von 5 bis 6 Centim. Dicke auf kleinen Wagen, welche durch den Heizkanal geführt werden, wie Fig. 132 und 133 zeigen. Zur Abhaltung der äusseren Luft öffnet man beim Eintritt eines Wagens die Thür *a*, schiebt den Wagen in die Kammer *A* und schliesst die Thür *a* wieder zu. Hierauf hebt man die Schieber *c* und *d* und treibt die ganze Wagenreihe durch die Vorrichtung *G* im Kanal vorwärts, so dass der erste Wagen in die Kammer *B* theilweise eintritt und durch den Haken *D* ganz in dieselbe gezogen werden kann. Von dort kann er nach Senken des Schiebers *d* und Oeffnen der

Fig. 132.

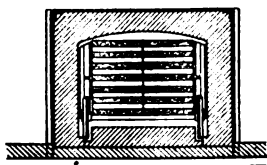
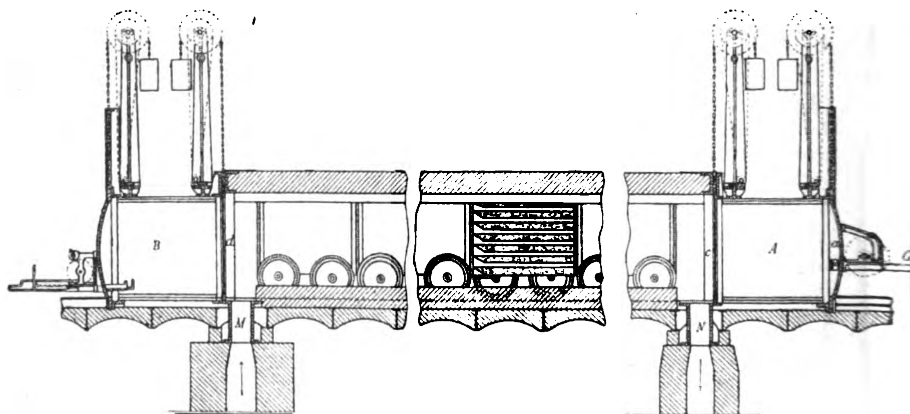


Fig. 133.



Thür entfernt werden. Die 300° heissen Gase treten bei *M* ein und verlassen den Kanal durch die Röhre *N*. —

Der Messapparat *A* der Füllvorrichtung (Fig. 134) ist in 7 den auf den Wagen befindlichen Schalen entsprechende Abtheilungen getheilt. Jede Abtheilung ist unten durch eine Thür *a* verschliessbar. Durch Drehung des Rades *C* lassen sich alle diese Thüren zu gleicher Zeit öffnen oder schliessen. Unter dem Messapparat befindet sich ein auf Rädern beweglicher Trichterapparat *D*, welcher ebenfalls in 7 nach unten verjüngte Abtheilungen getheilt ist. Darunter auf der Höhe des Trockenkanales ist ein drehbarer Rahmen *E* zur Aufnahme eines leeren Wagens angebracht. In Fig. 134 sind Rahmen und Wagen in gedrehter Lage zur Füllung bereit abgebildet. Bevor aber der Wagen in diese Stellung gebracht wird, schiebt man zwischen je zwei Schalen zwei aus Eisenblech gefertigte Scheidewände *d* ein, welche die Dicke der Oxychloridschicht bestimmen. Die Scheidewände werden durch Schrauben *n* be-

festigt, deren Köpfe gegen die Querschienen *o*, welche einen Theil der Scheidewände bilden, pressen. An dem drehbaren Rahmen sind unten 2 Schienen *R* angebracht, auf welche der Wagen auffährt. Die Schienen sind an den Hebeln *f* befestigt, so dass sich der Wagen durch Drehung der mit dem grossen Hebel *G* in Verbindung stehenden Schraube *M* gegen die Decke des Rahmens heben lässt. Wenn die Scheidewände eingesetzt sind, wird der Rahmen durch ein Zahnrad mit Kurbel, welche in Fig. 134 nur mit punktirten Linien angedeutet sind, gedreht; der Trichter wird darüber gefahren, der Messapparat gefüllt und nachher der Inhalt durch Drehen des Rades *C* in die Abtheilungen des Wagens entleert. Dann wird der Rahmen gedreht, die Scheidewände werden entfernt und der Wagen in den Trockenofen gefahren. — Das Oxychlorid verliert bis 65 Proc. des Wassers und dabei auch 5 bis 8 Proc. des Chlors als Salzsäure. 100 Oxychlorid obiger Zusammensetzung lieferten 73,36 Rückstand mit folgender proc. Zusammensetzung:

Fig. 134.

$MgCl_2$	44,45	Cl 33.30
MgO	28,36	
H_2O	21,62	
Unreinigkeiten . .	5,47	

Die Zersetzung des Oxychlorids geschieht in dem Ofen von Pechiney (J. 1886. 402). Die Art der Zersetzung zeigt folgende Zusammenstellung:

Cl. Gewicht einer Ladung Kilogrm.	Von 100 des in den Ofen gebrachten Chlors				Von 100 des entw. Cl sind		Das bei einer Post entw. freie Cl wiegt Kilogrm.	Höchstgehalt der Gase an Chlor
	bleiben i. Rückstand	werden entwickelt	freies Chlor	als HCl	freies Chlor	als HCl		
415	17,60	82,40	42,40	40,00	51,40	48,60	176	6,25
408	19,00	81,00	42,90	38,10	52,96	47,04	175	6,45
414	16,00	84,00	44,68	39,32	53,20	46,80	185	7,15
420	15,00	85,00	45,23	39,77	53,20	46,80	190	7,78

Vermittels eines verminderten Luftdruckes gelangen die Zersetzungsgase zunächst durch Kühler (J. 1886. 406), dann durch eine Anzahl von Sandsteingefässen und schliesslich durch einen Condensationsthurm. Die in den Gasen befindliche Salzsäure wird auf diesem Wege vollkommen verdichtet und ein Gemisch von Luft und Chlor weiter geleitet. (Vgl. S. 458.) Die Salzsäure aus den verschiedenen Verdichtungsgefässen wird gemischt und ergibt im Mittel 12° B. Zweifellos kann die Salzsäure stärker hergestellt werden, wenn die bedeutend verdünnte Salzsäure der Kühler als Verdichtungsflüssigkeit für die Sandsteingefässe und den Thurm verwendet wird. — Von 100 Th. Chlor einer Beschickung bleiben 15 Th. im Rückstande, 45,23 Th. werden als freies Chlor entwickelt und 39,77 Th. bilden Salzsäure. Da etwa 7 Proc. beim Trocknen verloren gehen, so vertheilen sich 100 ursprüngl. Chlor in folgender Weise:

Verlust beim Trocknen	6,60	Proc.
Im Rückstand bleiben	14,00	„
Freies Chlor	42,25	„
Chlor als Salzsäure	37,15	„

Da ausserdem noch 5 Proc. Verlust angenommen werden, so findet mit 100 in das Verfahren eingeführte Chlor folgendes statt:

Cl Verlust	beim Trocknen .	6,27	11,27 Proc.
	Allgemeiner Verlust	5,00	
Cl welches wieder in das Verfahren eintritt	Im Rückstand bleibt . .	13,30	48,59 „
	als HCl . .	35,29	
Chlor, freies			40,14 „

Zur Gewinnung von 40,14 Th. Chlor im freien Zustande müssen 100 — 48,59 = 51,51 Th. Chlor erzeugt werden. Durch Vervollkommnung des Verfahrens wird die Ausbeute noch erhöht werden. Nach Dewar's Ansicht muss vor Allem die Zersetzungstemperatur des Oxychlorids, welche in Salindres etwa 1000° beträgt, erhöht werden. — Der Rückstand wird nach Beendigung der Zersetzung aus den Oefen in durch Wasser gekühlte Gefässe gebracht, welche mit Rührwerken versehen sind. Die Abkühlung erfolgt rasch. Die Masse wird darauf abgesiebt; der grössere Theil ($^6/_7$) geht durch das Sieb, ist fast vollständig zersetzt und enthält kaum 4 Proc. Chlor, dem Gewicht nach. Der auf dem Sieb verbleibende Theil, etwa $^1/_7$ der ganzen Masse, ist noch fest und wenig zersetztes Oxychlorid. Der Chlorgehalt beträgt 40 Proc., da es wasserfrei ist. Dieser Theil des Rückstandes wird direkt in den Ofen zurückgebracht, während die Magnesia in Säure gelöst wird und das Verfahren wieder durchmacht. — In Salindres sind 2 Feuerungen mit je 8 Kammern im Betriebe. In 24 Stunden sollen 1000 Kilogrm. Chlor hergestellt werden; man gewinnt augenblicklich nur 720 bis 760 Kilogrm., welche nach Pechiney's Angaben folgende Kosten verursachen:

4300 Kilogrm. Kohlen	41,18 Mark
Arbeit	59,20 „
Ausbesserung	16,00 „
Magnesiaverlust u. dgl.	4,00 „
	120,38 Mark
1000 Kilogrm. Chlor würden kosten: .	167,36 „

Bei voller Ausnutzung der Oefen, Erhöhung der Zersetzungstemperatur und besonders unter Berücksichtigung der englischen Kohlenpreise sollen die Kosten für 1000 Kilogrm. Chlor auf 75 M. heruntergehen. — Während in Salindres die Chlormagnesiumlauge durch Lösen von Magnesia in Salzsäure hergestellt wird, fliessen bei Stassfurt jährlich etwa 200 000 Tonnen Chlormagnesium in den Fluss. Könnten diese jetzt lästigen Abfälle nach jenem Verfahren auf billige Weise verarbeitet werden, so erhielte man ausser Chlor noch Salzsäure und Magnesia als Nebenprodukte. Das Verfahren kann somit für die chemische Industrie Deutschlands von grosser Bedeutung werden.

Zur Lösung der Frage, ob das Chlor bei dem Weldon-Pechiney'schen Verfahren nur durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Magnesiumchlorid entstände, oder auch durch Oxydation von Salzsäure, welche sich beim Erhitzen des Oxychlorids bilden muss, da dasselbe nach dem Trocknen noch 20 Proc. Wasser enthält, führte C. T. Kingzett[1]) Laboratoriumsversuche aus. Derselbe leitete mit Luft gemischte Salzsäure 1. über glühendes Magnesiumoxyd, 2. über glühende Asbestfasern, 3. über glühendes Magnesiumchlorid und 4. über mit Magnesiumoxyd getränkte rothglühende Bimssteinstücke. Kingzett zieht aus diesen Versuchen den Schluss, dass das Chlor theilweise durch Oxydation des Chlorids, aber auch, und zwar zum grössten Theil, durch Oxydation der Salzsäure entsteht. In der unter 4 angegebenen Weise hofft derselbe Chlor im Grossen darzustellen.

L. Mond[2]) bemerkt dazu, man könne noch nicht beurtheilen ob dieses Verfahren Vortheil vor dem Deacon-Hurter-Verfahren habe. Im Uebrigen würde das neue Verfahren dieselben Nachtheile wie das letzterwähnte besitzen. Beide erfordern die Anwendung von reinem Chlorwasserstoff zur Bereitung von Chlorkalk und ausserdem wird nur ein Theil des Chlorwasserstoffs in Chlor verwandelt (höchstens 30 Proc.), der Rest wird als flüssige Salzsäure erhalten. Dies ist auch der Grund, weshalb das schöne und billige Deacon'sche Verfahren keine grössere Verbreitung gefunden hat. E. Solvay nahm 1880 ein Patent zur Herstellung von reinem Chlorwasserstoffgas aus unreinem Gas oder aus flüssiger Salzsäure vermittels einer concentrirten Chlorcalciumlösung. Im Jahre 1883 liess sich R. Hasenclever die Anwendung von Schwefelsäure für denselben Zweck patentiren. Er lässt heisse Pfannensäure auf flüssige Salzsäure wirken, während Luft durch die Gefässe geleitet wird. Man erhält dadurch eine Mischung von Luft und trocknem

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 286.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 290; Chem. Industrie 1888 S. 471.

Chlorwasserstoff, welche zur Verarbeitung nach dem Deacon'schen Verfahren geeignet ist. Die verdünnte Schwefelsäure wird in Bleipfannen eingedampft und kann dann wieder benutzt werden. Dieser Process wurde in Stolberg bei Aachen mehrere Jahre mit gutem Erfolg ausgeführt. — 1886 liess sich Mond ein Verfahren patentiren, welches es ermöglicht, unreines Chlorwasserstoffgas, wie es aus Chlornatrium, ferner beim Hargreaves'schen Process u. s. w. erhalten wird, in Chlor überzuführen. Die Gase werden über Oxyde bei passenden Temperaturen geleitet, um dieselben theilweise in Chloride zu verwandeln; darauf wird die chlorirte Masse mit einem heissen Luftstrom behandelt; unter Chlorentwicklung werden dann die ursprünglichen Oxyde regenerirt (J. 1887. 543). — Schliesslich äussert sich Mond über den Weldon-Pechiney-Process, den er in Salindres auch in der praktischen Ausführung gesehen hat. Durch die jahrelangen Bemühungen Pechiney's und seines Mitarbeiters Boulouvard's sei jetzt das Verfahren soweit gediehen, dass es von jedem Fabrikanten ohne Schwierigkeit und mit Erfolg ausgeführt werden könne, wenn es sicherlich auch noch verbesserungsfähig sei. Diejenigen Fabrikanten, welche concentrirte Lösungen von Magnesiumchlorid als Rückstand erhalten, werden wohl daran thun, das Verfahren zu nehmen; nicht nur bei dem jetzigen Preis von Chlor, sondern auch bei einem viel niedrigeren, wird sich das Verfahren rentiren. Indessen glaubt Mond, dass England die Concurrenz von Stassfurt nicht zu fürchten habe; er meint, dass in England Chlorkalk stets ebenso billig hergestellt wird, wenn dazu die vorher erwähnten Processe benutzt werden würden. Auch hofft Mond zuversichtlich, dass es E. Solvay gelingen wird, Chlor aus dem bei der Ammoniaksodafabrikation abfallenden Chlorcalcium auf billige Weise herzustellen.

Dewar bemerkt, dass Weldon bereits 1868 ein Patent genommen hat, nach welchem bei der Regenerirung von Braunstein an Stelle von Kalk Magnesia angewendet werden sollte, um aus dem entstehenden Magnesiumchlorid durch die aufeinander folgende Einwirkung von Wasserdampf und Luft einen grossen Theil der Salzsäure wiederzugewinnen. Aber noch in demselben Jahre liess Weldon die Anwendung der Magnesia wieder fallen, weil bereits 1863 ein gewisser Dr. Clemm ein Patent für die Herstellung von Salzsäure erhalten hatte, nach welchem man Wasserdampf auf ein Gemenge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat wirken lässt. Im Jahre 1869 wandte Weldon seine Aufmerksamkeit der Verwerthung des Chlors im Calciumchlorid zu; in dem Patente aus diesem Jahre beschreibt er zwei bezügliche Methoden: man fügt zur Chlorcalciumlösung Magnesia, lässt Kohlensäure unter Druck einwirken und erhält dadurch Calciumcarbonat und Magnesiumchlorid, oder man zersetzt das Calciumchlorid durch Erhitzen mit Kieselsäure im Wasserdampfstrome.

H. Grüneberg[1]) hat die Anlage gesehen. Wenn der Glühofen genügend vorgewärmt ist, werden die Füllöffnungen gedichtet und nun

1) Chem. Industrie 1888 S. 99.

der Apparat an einen Kühlapparat für die entwickelte Salzsäure und die Absorptionsapparate für das gebildete Chlor angeschlossen. Ein gleichmässiger Luftstrom wird durch die Retorten durchgesogen, wobei das Oxychlorid, welches immerhin noch 5 bis 6 Proc. Wasser enthält, den grössten Theil seines Chlors als solches, theilweise aber auch in Form von Salzsäure abgibt. Das Gasgemisch wird am oberen Theile des Apparates abgeführt und gelangt zuerst in den erwähnten Kühler. Derselbe besteht aus einem kleinen Sandsteinthurm, welcher von 180 Glasröhren von etwa 3 Centim. Durchmesser durchzogen ist, durch welche das Kühlwasser fliesst. Nach den Versicherungen der Betriebsführer soll das Springen der Röhren selten eintreten. In diesem Apparate verflüssigt sich schon ein Theil der Salzsäure, während der Rest sich in den nun folgenden Bombonnes ansammelt. Die erhaltene Salzsäure zeigt im Durchschnitt 12° Bé. Von dem Chlor des Oxychlorids werden 40 Proc. thatsächlich gewonnen, der Rest wird zum Theil als Chlorwasserstoff gewonnen, 35 Proc., zum Theil verbleibt er in der Magnesia, während auch ein kleiner Theil verloren geht. In Salindres wird das Chlor zur Herstellung von chlorsaurem Kalium verwendet. — Die ganze Anlage wird durch Ansaugung betrieben und da der Sauger hinter der Anlage für chlorsaures Kalium liegt, riecht man an keiner Stelle eine Spur von Chlor. Die Hauptentwicklung des Chlor findet schon nach einer Stunde statt, indem dann die Gase 8 bis 9 Proc. Chlor zeigen, während nach 5 Stunden nur noch 1 Proc. vorhanden ist; beim Deacon-Process zeigen die Gase bekanntlich 8 bis 10 Proc. im Durchschnitt. Pechiney glaubt bessere Resultate zu erreichen, wenn die Retorten vorher auf Weissglut erhitzt werden. — Ist die Gasentwicklung beendet, so findet das Entleeren der Heizkammern am Fusse derselben statt. Die glühende Magnesia wird dann künstlich gekühlt und nach dem Kühlen ausgesiebt. Hierbei finden sich ungefähr 7 Proc. Stücke mit einem Chlorgehalt von 14 Proc., während das Mehl nur 3 Proc. enthält. Die chlorreicheren Stücke wandern zurück in die Zerlegungskammern, für die feineren Massen mögen sich anderweitige Verwendungen finden, z. B. als basisches Material für den Thomas-Process, für Cement u. dgl. mehr. — Um nun ein Bild von den Kosten zu bekommen, hat Grüneberg für verschiedene Processe und verschiedene Gegenden den Kostenpreis für 1000 Kilogrm. Chlor ohne Berücksichtigung der Arbeitslöhne berechnet und dabei folgende Zahlen erhalten:

1000 Kilogrm. Chlor kosten:

nach	Weldon	374 Frcs.	in Salindres,
„	„	358 „	in Newcastle,
„	Pechiney	131 „	in Salindres [1]),

1) Nach neueren Mittheilungen des Herrn Pechiney hofft derselbe bei einer im Bau begriffenen Anlage den bisherigen Kohlenverbrauch, welcher einen Hauptfaktor in seiner Chlorfabrikation bildet, auf $^{2}/_{3}$ des seitherigen zurückzuführen und die Herstellungskosten in Salindres auf 118 Frcs. für 1000 Kilogrm. herabzudrücken; dementsprechend würde sich auch die Calculation für andere Betriebsstätten reduciren.

nach Pechiney 115 Frcs. in Stassfurt,
„ „ 283 „ in Newcastle bei Anwendung von Stassfurter Chlormagnesium,
„ „ 270 „ wenn Chlormagnesium in Newcastle zum Theil aus der beim Magnesiaprocess gewonnenen Salzsäure und der dabei abfallenden Magnesia hergestellt wird.

Bei einer Verbindung des neuen Chlorprocesses mit dem Ammoniaksodaprocess, wenn man nämlich das hierbei entfallende Chlorammonium mit Magnesia zerlegen wollte, würden 1000 Kilogrm. Chlor nur 62 Fr. kosten. Doch ist es fraglich ob die, wie oben beschrieben aus dem Chlormagnesium gewonnene Magnesia energisch genug auf das Chlorammonium einwirkt, um dessen Zerlegung glatt und schnell durchzuführen. — Die angeführten Zahlen erweisen zur Genüge die Wichtigkeit dieses Processes für die gesammte chemische Grossindustrie, namentlich für die Stassfurter Industrie.

Gelingt es nach R. Hasenclever den Ammoniaksoda-Fabrikanten wirklich, die Magnesia statt Kalk bei der Regenerirung des Ammoniaks aus dem Chlorammonium zu verwenden und aus dem Chlormagnesium Chlor und Salzsäure so vortheilhaft wie dies oben ausgerechnet, zu gewinnen, so dürfte die Leblanc'sche Sodafabrikation der Concurrenz schwerlich gewachsen sein, auch wenn die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen weitere Fortschritte machen sollte.

Th. Schlösing in Paris (D. R. P. Nr. 44 508) empfiehlt zur Herstellung von Chlor aus Chlormagesium das Chlormagnesium vorher völlig zu trocknen. Die Chlormagnesiumlösung wird in offenen Pfannen concentrirt, bis die Temperatur auf 165 bis 170° steigt. Die dann breiartige Masse leitet er über die Sohle eines Flammofens, so dass die Hitze von oben einwirkt und sich beim Umrühren porige feste Körner bilden, welche noch 30 Proc. Wasser enthalten. Dabei entweichen 3 bis 5 Proc. des Chlores als Chlorwasserstoff, welches in geeigneter Weise gewonnen werden kann. Die körnige Masse wird nun in einer mit Ableitungrohr versehenen Retorte auf Rothglut erhitzt. Es entweichen Wasserdampf und Salzsäure; der Retortenrückstand besteht aus Magnesia und wasserfreiem Chlormagnesium und enthält 40 bis 50 Proc. Chlor. Die so erhaltene porige Masse soll bei dunkler Rothglut durch Luft vollständig zersetzt werden und ein Gasgemenge liefern, welches 30 Vol.-Proc. Chlor enthält [1]). Zum Zersetzen dient ein Schachtofen mit Wärmespeicher [2]).

Der Ofen von Ch. Heinzerling und J. Schmidt in Zürich (D. R. P. Nr. 41 996) zur Zersetzung von Chlormagnesium, um Salzsäure bez. Chlor zu gewinnen, ist nicht nennenswerth verschieden von dem Röstofen von Eichhorn und Liebig (J. 1883 S. *197).

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 590.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 614.

Zur Zersetzung von Chlormagnesiumlaugen dampft J. Wilson (Engl. P. 3098 v. 10. März 1885) dieselben soweit ein, dass eine Probe beim Abkühlen erhärtet und lässt sie dann in den Zersetzungsofen laufen, welcher noch Rückstände einer vorigen Zersetzung enthält, von denen sie aufgesogen werden. Das Gemenge wird dann im Luft- oder Dampfstrom erhitzt, um Chlor oder Salzsäure zu erhalten.

Zur Gewinnung von Chlor bez. Salzsäure aus Carnallit und Kainit empfiehlt E. Solvay (D. R. P. Nr. 44 865) das Verfahren D. R. P. Nr. 1185, 13 528, 34 404 und 34 690 [1]). Solvay hat gefunden, dass sowohl Carnallit und Kainit für sich bez. ein Gemenge derselben, wie das Gemisch aus Carnallit bez. Kainit mit gebranntem Thon (oder natürlichen oder künstlichen kiesel- und thonerdehaltigen Stoffen) oder mit Magnesia unter der Einwirkung eines genügend kräftigen Vacuums bei einer wenig von 150° abweichenden Temperatur (100 bis 200°) gut trocknen. Je nach der Härte der zu erzeugenden Stücke, Brocken u. s. w. nimmt er zu deren Herstellung erforderlichenfalls auch mechanische Pressung zu Hülfe, sei es vor oder nach der Mischung mit dem Zuschlage, sei es vor oder nach der Trocknung. Er hat für die Erreichung der gehörigen Zusammenhaltung sehr zweckmässig gefunden, den Carnallit bez. Kainit und den Zuschlag durch feines Zusammenmahlen innig mit einander zu vermischen und dann wieder eine Spur von Wasser in das Gemisch einzuführen. — Die so erzeugten Stücke werden nun bei Rothglut der Einwirkung eines trocknen Luftstromes ausgesetzt, wenn Chlor gewonnen werden soll; will man Salzsäure gewinnen, so wird Wasserdampf eingelassen.

Zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus rohem Chlorcalcium mischt W. Bramley (Engl. P. 1887 Nr. 8289) dasselbe mit calcinirten Eisenerzen, erhitzt die Mischung und leitet erwärmte Luft darüber. Es entwickelt sich Chlor oder, falls Feuchtigkeit vorhanden ist, Salzsäure. Der Rückstand wird zur Eisengewinnung benutzt.

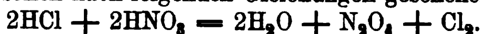
Herstellung von Chlor. Das bisherige Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff oder Chlorammonium mit Magnesia besteht darin, dass man zunächst in der Wärme (bis gegen 400°) Chlorwasserstoffgas oder Chlorammoniumdampf und Magnesia auf einander wirken lässt, wobei sich einerseits Magnesiumchlorid bez. Magnesiumoxychlorid bildet, und andererseits im ersten Falle Wasserdampf und im zweiten Falle Wasserdampf und Ammoniakgas entsteht. Das erhaltene Magnesiumchlorid bez. Magnesiumoxychlorid wird sodann in trockenem Luftstrome auf noch höhere Temperatur (450 bis 550°) erhitzt, wobei das Chlor vom Magnesium abgespalten und dieses zu Magnesia oxydirt wird. Bei dieser Behandlung wird zwar das Chlor vollständig in Freiheit gesetzt, es enthält aber nach L. Mond und G. Eschelmann in Northwich (D. R. P. Nr. 44 109) noch stets 20

1) Vgl. J. 1881. 277; 1886. 403 u. 1159.

bis 40 Proc. Chlorwasserstoff, weil das vom Magnesiumchlorid bez. Magnesiumoxychlorid zurückgehaltene Wasser bei der Behandlung mit Luft die Rückbildung von Chlorwasserstoff veranlasst. Dieser Uebelstand soll durch Zusatz von 5 bis 10 Proc. Chlorkalium oder Chlornatrium vermieden werden. Man mischt die feingemahlene Magnesia mit dem Alkalichlorid trocken zusammen und verarbeitet dann das Gemisch mit Hilfe von Wasser zu einer teigartigen Masse, oder man löst das Alkalichlorid zuvor in der entsprechenden Menge Wasser und verarbeitet nun diese Lösung mit der Magnesia zu einem Teig. Aus letzterem formt man Ziegel, Brocken oder Kugeln und lässt dieselben gut trocknen. Um die Formbarkeit des etwas kurzen Magnesiaalkalichloridteiges zu erhöhen, ist der Zusatz eines Bindemittels, wie Pfeifenthon, zu empfehlen, von dem 5 bis 10 Proc. genügen, um der Masse hinreichende Bindung zu geben. — Die trockenen Ziegel, Brocken oder Kugeln werden in Retorten eingefüllt und bei einer Temperatur bis gegen 400° der Einwirkung eines Stromes von Chlorwasserstoffgas bez. von Chlorammoniumdampf unterworfen. Ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass geringe Mengen des Gases oder Dampfes unzersetzt hindurchgehen, so unterbricht man die Zuleitung, steigert die Temperatur auf 450 bis 550° und leitet nun trockene Luft durch, wobei das Magnesiumchlorid unter Abspaltung des Chlors Oxydation zu Magnesia erfährt, während das Alkalichlorid sich chemisch vollständig unverändert erhält und nichts von seiner Wirksamkeit verliert. Das Ergebniss des Processes ist von Chlorwasserstoff nahezu freies Chlorgas und ein Rückstand, der wie die anfänglich angewendete Masse zu einer neuen Behandlung mit Chlorwasserstoff bez. Chlorammonium vollkommen verwendbar ist. Um die Darstellung des Chlors aus Chlorwasserstoff ununterbrochen zu gestalten, leitet man über das beschriebene Gemisch von Magnesia und Alkalichlorid bei einer Temperatur von 450 bis 550° ein Gemenge von Salzsäuregas und Luft in denselben Verhältnissen und unter Anwendung derselben Apparate, wie sie in dem bekannten Chlorprocesse von Deacon angewendet werden (Engl. P. 1887 Nr. 10 955).

Zur Herstellung von Chlorgas für analytische Zwecke leitet L. de Koninck[1]) gasförmigen Chlorwasserstoff über Mangansuperoxyd.

Zur Darstellung von Chlor wird nach W. Donald (D. R. P. Nr. 45 104; Engl. P. 1887 Nr. 62) Salzsäure, wie sie aus dem Sulfatofen kommt, durch Schwefelsäure getrocknet, dann durch ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure geleitet. Die Zersetzungen sollen nach folgenden Gleichungen geschehen:



$$2HCl + 2HNO_3 = 2H_2O + N_2O_4 + Cl_2.$$

Das Gasgemenge wird durch verdünnte Salpetersäure geleitet.



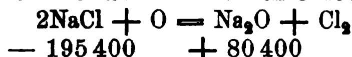
$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Der Rest des Stickoxyds wird durch Schwefelsäure gebunden[2]).

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 507.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *712.

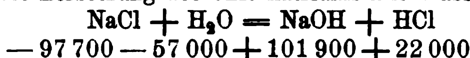
J. A. Just (Amer. P. Nr. 391 159) will zur Herstellung von Chlor Salpetersäure, Salzsäure und Braunstein zusammen erhitzen. (Aussichtslos.) —

Die Wärmeverhältnisse bei der Herstellung von Chlor bespricht der Verf.[1]. Bei der Vereinigung von 1 Kilogrm. Wasserstoff mit 35,5 Kilogrm. Chlor zu 36,5 Kilogrm. Chlorwasserstoff werden nach Thomsen 22 000 W.-E. frei, bei der Bildung von festem Chlornatrium aus 23 Kilogrm. Natrium und 35,5 Kilogrm. Chlorgas 97 700 W.-E., bei der Bildung von Natriumhydrat aus 23 Kilogrm. Natrium, 1 Kilogrm. Wasserstoff und 16 Kilogrm. Sauerstoff aber 101 900 W.-E., während die Reaction $Na_2 + O = Na_2O$ 80 400 W.-E. liefern[2]. Der Versuch Chlornatrium durch Sauerstoff zu zersetzen:



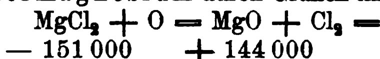
$$\begin{array}{cccc} 2NaCl + O & = & Na_2O + Cl_2 \\ -\ 195\,400 & & +\ 80\,400 \end{array}$$

erscheint bei dem gewaltigen Wärmebedarf von 115 000 W.-E. aussichtslos. Die Zersetzung des Chlornatriums mit Wasserdampf:



$$\begin{array}{c} NaCl + H_2O = NaOH + HCl \\ -\ 97\,700 - 57\,000 + 101\,900 + 22\,000 \end{array}$$

würde dagegen nur 30 800 W.-E. erfordern. Dass sie trotzdem bis heute nicht praktisch ausführbar ist, hat auch Lunge hervorgehoben. — Allgemeine Beachtung findet augenblicklich die Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium durch Glühen im Luftstrom:



$$\begin{array}{cccc} MgCl_2 + O & = & MgO + Cl_2 = \\ -\ 151\,000 & & +\ 144\,000 \end{array}$$

Es sind also nur 7000 W.-E. erforderlich. Nimmt man aber an, dass sich aus dem feuchten Chlormagnesium erst Magnesiumhydrat bildet,

---

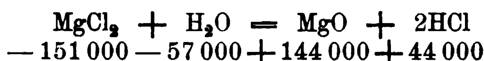
1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 548.

2) Als Einheit gilt meist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, die Gewichtseinheit Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen. In der Chemie wählt man als Gewichtseinheit 1 Grm., und bezeichnet diese Wärmeeinheit mit cal. Auf den Vorschlag Berthelot's wird oft eine 1000mal grössere Einheit: Cal verwendet. Ostwald wählt dagegen, entsprechend dem Vorschlage von Schuller und Wartha (1877), als Wärmeeinheit: K, diejenige Wärmemenge, welche 1 Grm. Wasser zwischen dem Siedepunkte und dem Gefrierpunkte abgibt: dieselbe ist 100mal so gross, als die specifische Wärme des Wassers zwischen 15 und 18°. Unter Berücksichtigung der veränderlichen specifischen Wärme des Wassers ist K etwa = 100,6 cal. Man kann jedoch meist setzen:

$$1\ Cal = 10\ K = 1000\ cal.$$

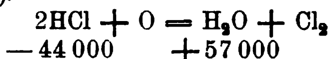
Für technische Zwecke ist es vorzuziehen, das Kilogrm. als Gewichtseinheit zu nehmen; ob man ausserdem die spec. Wärme des Wassers bei 0° oder bei 18° wählt, ist bei den hier in Frage kommenden Berechnungen wohl selten wesentlich, wenngleich letzterer Werth den Vorzug hat, dass bei 15 bis 18° die Bestimmungen in der Regel thatsächlich ausgeführt werden. Da ferner bei Verwendung von Cal fast immer, bei K oft noch Decimalstellen erforderlich sind, so verzichtet man besser auf die verschiedenen Einheiten und rechnet (mit entspr. Abrundung), um jeden Irrthum zu verhüten, lediglich mit der Wärmeeinheit (W.-E.) als derjenigen Wärmemenge, welche 1 Kilogrm. Wasser von 0 auf 1° (bez. von 17 auf 18° erwärmt). Da dann alle Rechnungen für Kilogrammmoleculargewichte, bei cal aber für Grammmoleculargewichte ausgeführt werden, so sind die betreffenden Zahlen gleich.

dessen Bildungswärme = 149 000 W.-E., so wären nur 2000 W.-E. erforderlich. Pechiney (S. 449) verwendet Oxychlorid. Da nach André (Ann. chim. ph. 1884) ein geschmolzenes Gemenge von $MgO + MgCl_2$ 15 400 W.-E. gibt, $MgCl_2 . 6H_2O + MgO$ dagegen — 600 W.-E., so dürfte sich daraus theilweise erklären, weshalb das Pechiney'sche Gemenge bei der Herstellung nicht über 300° erhitzt werden darf[1]. Soll aus Chlormagnesium Salzsäure hergestellt werden:



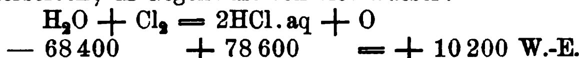
$$\begin{array}{ccccccc} MgCl_2 & + & H_2O & = & MgO & + & 2HCl \\ -151\,000 & - & 57\,000 & + & 144\,000 & + & 44\,000 \end{array}$$

so sind 20 000 W.-E. erforderlich; dieses Verfahren stellt sich also im Wärmebedarf ungünstiger als die Herstellung von Chlor, weil eben die Bildungswärme des Wasserdampfes grösser ist, als die des Chlorwasserstoffes. Noch ungünstiger stellt sich die Sache, wenn man vom krystallisirten Chlormagnesium ausgeht, da bei der Bildung von $MgCl_2 . 6H_2O$ aus $MgCl_2$ noch 33 000 W.-E. frei werden, welche bei der Zerlegung wieder zugeführt werden müssen. Die Entwicklung von Salzsäure beim Erhitzen von wasserhaltigem Chlormagnesium ist somit durch thermochemische Vorgänge allein bis jetzt nicht erklärlich[2]. — Einfach stellt sich dagegen die Oxydation des Chlorwasserstoffs durch atmosphärischen Sauerstoff beim Deacon'schen Verfahren und den Versuchen von Kingzett (S. 451).



$$\begin{array}{ccccccc} 2HCl & + & O & = & H_2O & + & Cl_2 \\ -44\,000 & & & & +57\,000 & & \end{array}$$

Für je 71 Kilogrm. Chlor werden somit in der Deacon'schen Zersetzungskammer 13 000 W.-E. frei. Bei guter Isolirung der Wände dürfte diese Wärme genügen, die erforderliche Temperatur der Thonfüllung zu erhalten, ohne besondere Erhitzung des Chlorwasserstoff- und Luftgemisches. Wie gross die nachfolgende Kühlvorrichtung sein muss, hängt natürlich von der Zusammensetzung des Gasgemenges und dessen Temperatur ab. — Die Angabe von Mond (S. 451), dass bei der Herstellung von Chlor aus Chlormagnesium Chlor und Wasserdampf wieder Chlorwasserstoff zurückbilden, erscheint unwahrscheinlich. Dass Chlorwasser leicht in Salzsäure übergeht, erklärt sich aus der grossen Lösungswärme derselben; in Gegenwart von viel Wasser:



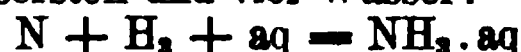
$$\begin{array}{ccccccc} H_2O & + & Cl_2 & = & 2HCl.aq & + & O \\ -68\,400 & & & + & 78\,600 & & = +10\,200 \text{ W.-E.} \end{array}$$

Um die Berechnung des Wärmebedarfes des Pechiney'schen Zersetzungsofens übersichtlicher zu machen, sei angenommen, die Zusammensetzung des bei 1000° zersetzten Gemisches sei

---

1) Vielleicht auch theilweise dadurch, dass das Wasser als Magnesiumhydrat vorhanden ist, welches sich beim stärkeren Erhitzen zersetzt.

2) Bei der Bildung von Ammoniak in wässriger Lösung aus 14 Kilogrm. Stickstoff, 3 Kilogrm. Wasserstoff und viel Wasser:



$$N + H_3 + aq = NH_3 . aq$$

werden 20400 W.-E. frei, und doch ist die Reaction praktisch unausführbar.

Chlormagnesium	47,5 Proc.
Magnesia	30,0 „
Wasser	22.5 „

Die Hälfte des Chlores entweiche als Salzsäure; 200 Kilogrm. der Masse würden dann geben:

Chlor	35,5 Kilogrm.
Chlorwasserstoff . .	36,5 „
Wasserdampf . . .	36,0 „
Magnesia	100,0 „
	208,0 Kilogrm.

Dazu sind 8 Kilogrm. Sauerstoff aus der eingeblasenen atmosphärischen Luft verbraucht. Man darf wohl annehmen, dass 200 Kubikm. Luft mit hindurchgehen (die 8 Kilogrm. Sauerstoff brauchen hier nicht weiter berücksichtigt zu werden). Die Erhitzung derselben auf 1000° erfordert nun

$$200 \times 0,31 \times 1000 = 62\,000 \text{ W.-E.}$$

Die 100 Kilogrm. Magnesia: $100 \times 0,244 \times 1000 = 24\,400$ W.-E.
Das Chlor: $35,5 \times 0,12 \times 1000 = 4260$ W.-E.
Der Chlorwasserstoff: $36,5 \times 0,19 \times 1000 = 6935$ W.-E.
Das Wasser: $36\,[620 + (900 . 0,48)] = 37\,872$ W.-E.

Für die Entwicklung von 35,5 Kilogrm. Chlor aus Chlormagnesium sind 3500, für Chlorwasserstoff 10 000 W.-E. erforderlich. Somit ergibt sich folgende Wärmevertheilung für je 35,5 Kilogrm. Chlor:

Chemische Arbeit	13 500 W.-E.
Lufterhitzung	62 000
Magnesia	24 400
Wasserdampf	37 900
Chlor und Chlorwasserstoff	11 200
	149 000 W.-E.

Dazu kommen die Verluste durch Leitung und Strahlung des Mauerwerkes. Da fast die Hälfte des Wärmeverbrauches auf die Erhitzung der Luft entfällt, so ist die Regelung der Luftzufuhr sehr wesentlich. Es wäre auch sehr zu empfehlen, die Luft in ähnlicher Weise wie es beim Heissblasen des Ofens geschieht[1]), durch die abziehenden Gase möglichst hoch vorzuwärmen. Gleichzeitig würde dadurch der Kühler entlastet, welcher jetzt

$$62\,000 + 37\,900 + 11\,200 = 111\,100 \text{ W.-E.}$$

zu bewältigen hat. —

Bei der Verarbeitung von Chlorcalcium ergeben sich:



$$CaCl_2 + O = CaO + Cl_2$$
$$-170\,230 \quad + 131\,360 \quad = -38\,870 \text{ W.-E.}$$

und

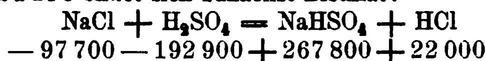


$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl$$
$$-170\,230 - 57\,000 + 131\,360 + 44\,000 = -51\,870 \text{ W.-E.}$$

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 13. Aufl. S. 450.

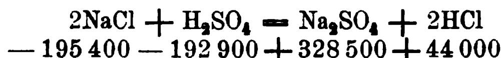
Chlorcalcium stellt sich also bezüglich des zur Zersetzung erforderlichen Wärmebedarfes wesentlich ungünstiger als Chlormagnesium.

Bei der Herstellung von Salzsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure bildet sich zunächst Bisulfat:



$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$
$$-97\,700 - 192\,900 + 267\,800 + 22\,000$$

Der Wärmebedarf ist also fast Null. Bei der Bildung von Monosulfat:



$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$
$$-195\,400 - 192\,900 + 328\,500 + 44\,000$$

sind dagegen 15 800 W.-E. erforderlich; zur Beendigung der Reaction muss somit das Gemenge erhitzt werden, wie ja auch die Erfahrung zeigt. — Zur Berechnung des Gesammtwärmebedarfes eines Sulfatofens sei angenommen, dass die zur Zersetzung von 117 Kilogrm. Chlornatrium erforderlichen 98 Kilogrm. Schwefelsäure mit 30 Kilogrm. Wassergehalt verwendet werden, dass der Chlorwasserstoff im Mittel mit 400°, der Wasserdampf im Durchschnitt mit 500° entweichen, während das Sulfat auf 600° erhitzt wird. — Die spec. Wärme des Sulfates zu 0,232 angenommen, sind zur Erhitzung der 142 Kilogrm. Sulfat

$$142 \times 0,232 \times 600 = 19\,766 \text{ W.-E.}$$

erforderlich. — Die spec. Wärme des Chlorwasserstoffes ist im Mittel 0,19, somit

$$73 \times 0,19 \times 400 = 5548 \text{ W.-E.}$$

Um Wasser von etwa 17° in Dampf von 500° überzuführen, sind 812 W.-E. erforderlich, für 30 Kilogrm. somit 24 360 W.-E. — Somit für

Erhitzung des Sulfates	19 766 W.-E.
„ des Chlorwasserstoffes . .	5 548
„ des Wasserdampfes . . .	24 360
Chemische Arbeit	15 800
zusammen rund	66 000 W.-E.

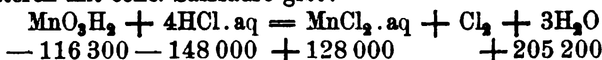
Bei der Salzsäurecondensation sind durch Abkühlung zu beseitigen für

Wasserdampf	24 360 W.-E.
Chlorwasserstoff, Eigenwärme . . .	5 548
„ Lösungswärme rund	15 000
zusammen rund	45 000 W.-E.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass zwar der Wasserdampf, nicht aber die Feuergase in die Condensation gelangen. — Selbstverständlich sollen diese Zahlen nur andeuten, in welcher Weise — auf Grund von entsprechenden Analysen — derartige Rechnungen ausgeführt werden können.

Der leichten Ausführbarkeit der Oxydation des Weldonschlammes entsprechend, ist dieselbe mit Wärmeentwicklung verbunden, indem die Bildung von Oxydulhydrat 94 770, die des Super-

oxydhydrates 116280 W.-E. liefert (vgl. J. 1883. 360). Die Zersetzung des letzteren mit conc. Salzsäure gibt:



$$MnO_3H_2 + 4HCl.aq = MnCl_2.aq + Cl_2 + 3H_2O$$
$$-116300 - 148000 + 128000 \qquad + 205200$$

rund 69000 W.-E. Sobald daher das Gemisch auf die Reactionstemperatur gebracht ist, geht die Chlorentwicklung leicht vor sich.

Die Wärmeverhältnisse der Chlorkalkfabrikation sind noch nicht festgestellt, wohl aber, dass nach der Reaction



$$2KOH\,.\,aq + Cl_2 = KCl\,.\,aq + KOCl\,.\,aq$$

bei Bildung von Kaliumhypochlorit in wässriger Lösung 24600 W.-E. frei werden, bei Bildung von Kaliumchlorat in wässriger Lösung:



$$6KOH\,.\,aq + 3Cl_2\,.\,aq = 5KCl\,.\,aq + KClO_3\,.\,aq$$

aber 97900 W.-E., wieder ein Beispiel, dass nicht immer die Reactionen am leichtesten ausführbar sind, welche die meiste Wärme geben.

J. Pattinson[1]) hat die Untersuchungen über den Verlust des Bleichkalks an wirksamem Chlor beim Aufbewahren bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt (J. 1887. 551). Gewöhnlicher Chlorkalk wurde nach dem Mischen in 36 Flaschen vertheilt, welche etwa 125 Kubikcentim. hielten und durch einfache Korke verschlossen wurden. Je 11 derselben wurden auf Holzgestellen in Kästen von Zinnplatten gebracht, welche etwa 25 Centim. Länge und Breite hatten und mit Filz bedeckt waren, um Wärmestrahlung zu vermeiden. Die 3 Kästen stellte Pattinson dann in einen von Eisenblech verfertigten Kasten, in welchen die Wärme einer kleinen Gasflamme gelangte. Eine möglichst gleichmässige Temperatur wurde durch Anwendung eines selbstthätigen Gasreglers erreicht, welcher in dem Kasten angebracht war, der sich zunächst der Flamme befand, und in welchem die grösste Wärme, 26,6°, erzielt werden sollte. Die für die beiden anderen Kästen erforderlichen Temperaturen 21,1° und 15,5° wurden durch entsprechende Entfernung derselben von der Wärmequelle erreicht. Jeder Kasten enthielt ein Maximum- und Minimumthermometer, dessen Stand täglich verzeichnet wurde. Es stellte sich heraus, dass Unterschiede bis zu 2° vorkamen; in den Monaten Juni, Juli, August waren dieselben noch etwas grösser. Die Durchschnittstemperaturen werden trotzdem den oben angegebenen Graden entsprechen, da die Unterschiede nur kurze Zeit währen konnten. — In Zwischenräumen von etwa 4 Wochen wurde je 1 Flasche aus den 3 Kästen herausgenommen und untersucht. Das wirksame Chlor wurde nach dem Verfahren von Penot bestimmt; das als Chlorid vorhandene nach dem Reduciren mit Arsenigsäure u. s. w. und Titriren durch Silbernitrat durch Differenz der beiden Zahlen. Zur Feststellung des als Chlorat anwesenden Chlors kocht man eine in Wasser vertheilte gewogene Probe mit Schwefligsäure. Nachdem der Ueberschuss derselben entfernt ist, werden 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure zugefügt, mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und der erwähnten Silber-

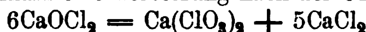
1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 188.

lösung titrirt. Man zieht die Summe der beiden bereits gefundenen Zahlen von der jetzt erhaltenen ab und bekommt das als Chlorat im Chlorkalk befindliche Chlor. Die Resultate der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	15,5° (60° F.)				21,1° (70° F.)				26,6° (80° F.)			
	Wirks. Chlor	Chlor als Chlorid	Chlor als Chlorat	Gesammt-chlor	Wirks. Chlor	Chlor als Chlorid	Chlor als Chlorat	Gesammt-chlor	Wirks. Chlor	Chlor als Chlorid	Chlor als Chlorat	Gesammt-chlor
1887												
Jan. 11	36,10	0,14	0,09	36,33	36,10	0,14	0,09	36,33	36,10	0,14	0,09	36,33
Febr. 11	35,30	0,94	0,09	36,33	35,10	1,14	0,09	36,33	34,60	1,64	0,09	36,33
März 11	34,60	1,21	0,09	35,90	34,20	2,04	0,09	36,33	33,20	3,04	0,09	36,33
April 13	34,80	1,53	Spur	36,33	33,70	2,63	0	36,33	30,70	5,88	Spur	36,58
Mai 12	34,40	1,93	0	36,33	33,25	3,08	0	36,33	30,00	6,75	Spur	36,75
Juni 13	33,60	2,21	0	35,81	31,60	4,21	0	35,81	26,00	9,90	0,60	36,50
Juli 15	33,20	2,78	0	35,98	30,90	4,91	0	35,81	26,10	9,88	0,60	36,58
Aug. 15	32,90	3,08	0	35,98	31,10	4,45	0,26	35,81	21,70	13,34	0,86	35,90
Sept. 14	31,70	3,77	0	35,47	29,90	4,80	0,34	35,04	20,30	14,40	1,20	35,90
Oct. 13	31,10	4,37	0	35,47	29,30	5,91	0,43	35,64	17,80	16,39	1,45	35,64
Nov. 14	31,00	4,47	0	35,47	29,00	5,61	0,43	35,04	20,60	14,01	1,29	35,90
Dec. 13	30,10	5,37	0	35,47	28,30	6,91	0,43	35,64	19,10	15,17	1,37	35,64

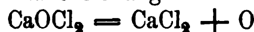
Der Verlust an wirksamem Chlor steigt demnach mit der Zeit und Temperatur der Aufbewahrung. Während der etwa 11 Monate dauernden Versuchszeit verlor der Kalk an wirksamem Chlor: bei 15,5° 6 Proc., bei 21,1° 7,8 Proc. und bei 26,6° 17 Proc., oder in 1 Monat im Durchschnitt: 0,55, 0,71 und 1,64 Proc. Der Chlorcalciumgehalt stieg in der gleichen Zeit von 0,14 Proc. bis 5,37, 6,77 und 15,03 Proc.; diese Werthe entsprechen einer monatlichen Zunahme von 0,48, 0,62 und 1,37 Proc. Das Calciumchlorat verschwindet nach 3 Monaten ganz oder fast ganz, bildet sich jedoch in den bei 21 und 26° aufbewahrten Proben von Neuem und erreicht schliesslich 1,37 Proc. Der Gesammtchlorgehalt hat sich während des Jahres nur sehr wenig verringert und der Verlust beträgt nicht einmal 1 Proc. Die folgende Tabelle (S. 463) lässt die Unterschiede in der Zusammensetzung der Proben leicht ersehen.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass bei dem bei 15,5° aufbewahrten Chlorkalk eine Zersetzung nach der Gleichung



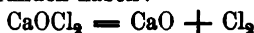
$$6CaOCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2$$

nicht stattgefunden haben kann, was bei den beiden anderen Proben der Fall gewesen ist. Nach der Gleichung



$$CaOCl_2 = CaCl_2 + O$$

ist bei allen Proben Sauerstoff entwickelt; da ausserdem ein geringer Chlorverlust stattgefunden hat, so kann auch eine Zersetzung in der folgenden Weise stattgefunden haben:



$$CaOCl_2 = CaO + Cl_2$$

	11. Jan. 1887	13. Dec. 1887		
		15,5°	21,1	26,6
$CaOCl_2$	64,57	53,84	50,62	34,16
Calciumchlorid	0,22	8,40	10,80	23,72
Calciumchlorat	0,26	—	1,25	3,99
Calciumcarbonat	3,16	3,07	3,07	3,11
Calciumhydrat	19,41	19,71	20,30	21,05
Magnesia	0,31	0,29	0,29	0,29
Eisenoxyd	0,07	0,07	0,07	0,07
Thonerde	0,33	0,33	0,28	0,28
Manganoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure	0,50	0,45	0,45	0,45
Wasser (Differenz)	11,17	13,84	12,87	12,98

um so mehr, als ein geringer Kalküberschuss vorhanden ist. — Als weiteren Beweis für die Entwickelung von Sauerstoff führt Pattinson eine Explosion an, welche in einer Flasche stattfand, die mit demselben Chlorkalk gefüllt, dicht verschlossen und bei 15,5° aufbewahrt war. Der Kork wurde herausgeschleudert, dazu der dritte Theil des Inhaltes. Eine Probe des Rückstandes enthielt:

wirksames Chlor = 34,80
Chlor als Chlorid = 1,53
Chlor als Chlorat = 0
Gesammtchlor = 36,33

Der Chlorgehalt war noch derselbe wie im Januar; daher kann nur die plötzliche Entwickelung von Sauerstoff die Ursache der Explosion gewesen sein. Zu Anfang des Versuchs kamen auf 36,33 Chlor 45,11 Kalk; nach 11 Monaten hatte sich das Verhältniss in folgender Weise geändert:

bei 15,5°	44,58 : 35,47	Chlorverlust: 0,43
21,1°	45,14 : 35,64	„ 0,74
26,6°	45,78 : 35,64	„ 1,23

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Chlorkalk, welcher in geschlossenen Gefässen bei 15 bis 26° aufbewahrt wird, wohl an wirksamem Chlor verliert, dass sich der Gesammtchlorgehalt aber nur ganz wenig verändert. — Ist in einer alten Chlorkalkprobe der ehemalige Gehalt an wirksamem Chlor zu ermitteln, so will Pattinson einfach das Gesammtchlor bestimmen, indem er annimmt, dass in frischen Chlorkalkproben fast immer nur wirksames Chlor vorhanden ist.

Zur Herstellung von chlorsaurem Kalium wird nach J. W. Kynaston (Engl. P. 1886 Nr. 14 344) Kalkmilch mit Chlor gesättigt, mit Kalisalz umgesetzt und in gewöhnlicher Weise krystallisirt. Um auch aus der Mutterlauge das Chlorat zu gewinnen, wird diese heiss mit Kalkmilch versetzt, damit Calciumoxychlorid ausfällt, dann filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. (Vgl. J. 1887. 552.)

Zur Herstellung von chlorsaurem Kalium wollen H. Gall und A. de Montlaur (Engl. P. 1887 Nr. 4686) Chlorkalium mit poröser Scheidewand elektrolytisch zerlegen; das Chlorat soll auskrystallisiren (?).

Hurter (J. 1887. 540) zeigte bereits, dass die Elektrolyse des Chlormagnesiums theures Chlor liefert. K. W. Jurisch[1]) berechnet nun für die elektrolytische Herstellung von 1 Kilogrm. Chlorkalk aus Chlorcalcium einen Aufwand von 18,3 bis 41 Kilogrm. Kohlen. Da man mit Weldon's Process nur 1 Kilogrm. und mit dem Hurter-Deacon'schen Process gar nur 0,5 Kilogrm. Kohle für 1 Kilogrm. Chlorkalk verbraucht, so ist die Fabrikation von Chlorkalk mittels der Elektrolyse des Chlorcalciums (so lange es sich dabei um Dampfmaschinenbetrieb handelt), völlig aussichtslos. Die Versuche zeigen ferner, dass es für die elektrolytische Chlordarstellung vortheilhaft ist, ein Diaphragma anzuwenden und das entwickelte Chlor sofort abzuleiten. (Vgl. Bleichen.)

Jod und Brom.

Bei Herstellung von Jodwasserstoff ist nach L. Meyer[2]) jeder Ueberschuss von Phosphor zu vermeiden. Die Gleichung



$$P + 5J + 4H_2O = PO_4H_3 + 5HJ$$

erfordert auf 100 Th. Jod nahezu 5 Th. Phosphor und 12 Th. Wasser, und von diesem Verhältnisse darf man nur darin abweichen, dass man etwas mehr Wasser zusetzt, zweckmässig etwa 20 Th. Das Jod (100 Th.) wird in eine aufwärts gerichtete tubulirte Retorte gebracht und mit etwa 10 Th. Wasser befeuchtet. Mit der anderen Hälfte des Wassers wird der rothe Phosphor (5 Th.) zu einem dünnen Brei angerührt und mit diesem in einen Tropftrichter eingefüllt, welcher statt durch einen Hahn durch einen langen in sein unteres Ende eingeschliffenen Glasstab verschlossen ist. Es ist darauf zu sehen, dass dieser Glasstab und namentlich sein unteres eingeschliffenes Ende nicht zu dick sei, weil sonst der Phosphorbrei nicht gut an ihm vorbeigleitet. Nachdem der Tropftrichter in den Tubus der Retorte eingesetzt und letztere mit der eine angemessene Menge Wasser enthaltenden Vorlage verbunden ist, lässt man durch vorsichtiges Emporziehen des Glasstabes einen Tropfen des Phosphor enthaltenden Wassers auf das Jod fallen. Es ist dies der einzige Punkt, wo Vorsicht anzuwenden ist. Lässt man sich durch die zunächst entweder gar nicht oder nur schwach eintretende Reaction bestimmen, gleich mehr Phosphor zum Jod zu fügen, so erfolgt eine nicht mehr zu mässigende Wirkung, meist eine sehr heftige Explosion. Setzt man aber den Phosphor zunächst nur langsam zu und wartet jedesmal die Verlangsamung der Reaction ab, so ist keine Gefahr vorhanden; sehr bald

1) Chem. Industrie 1888 S. 100.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 3383.

kann man grössere Mengen des Phosphors einlaufen lassen, so dass spätestens in einer Viertelstunde (bei Anwendung von 100 Grm. Jod) die Mischung vollzogen ist. Die Reaction geht ruhig vor sich und bedarf zunächst keiner Unterstützung durch Erwärmung. Das vom Jodwasserstoffe mitgerissene Jod setzt sich fast völlig im Halse der Retorte ab. Um es möglichst vollständig zurückzuhalten ist es zweckmässig, die Retorte mit der Vorlage durch eine schräg aufwärts gerichtete lange gerade, nicht zu enge Glasröhre zu verbinden und das Gas schliesslich noch durch wenig in einer U-förmigen Röhre befindliches Wasser zu waschen. Als Vorlage dienen am besten zwei durch einen Heber verbundene Woulff'-sche Flaschen, in deren erster das Zuleitungsrohr dicht unter dem Korke endet, oder auch mehrere solche Flaschen. Erst wenn die Entwickelung nachlässt, wird gelinde erwärmt, wodurch auch etwas Wasser verflüchtigt wird, welches das an den Wänden haftende Jod wieder herabführt. Sollte auch nach längerem Erwärmen die Jodfarbe nicht schwinden, so kann man noch sehr wenig Phosphor mit einigen Tropfen Wasser einführen. Man muss sich aber hüten, mit überschüssigem Phosphor zu stark zu erhitzen, weil dadurch sofort Phosphorwasserstoff entwickelt wird. Hat man die Operation bald zu wiederholen, so lässt man den Rückstand am besten in der Retorte, um später eine neue Menge Jod und Phosphor zuzusetzen. Will man aber alles sogleich ausnutzen, so senkt man den Retortenhals, legt eine Vorlage vor und destillirt unter guter Kühlung ab. War noch Phosphor vorhanden, so fügt man vorher etwas Jod zu oder verdünnt und filtrirt den Phosphor vor der Destillation ab. In letzterem Falle erhält man natürlich eine schwächere Säure. In der Retorte bleibt syrupdicke, farblose Phosphorsäure.

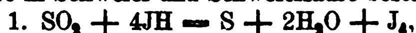
Zur Entfernung von Kaliumjodat aus Lösungen von Kaliumjodid wenden H. N. Morse und W. M. Burton[1]) Zinkamalgam an. Dasselbe wird erhalten, indem Zinkstaub mit Quecksilber und Weinsäure geschüttelt wird. Durch dieses Amalgam wird Kaliumjodat beim Kochen der Lösung in Jodid verwandelt unter Bildung von Zinkoxyd. Die filtrirte Lösung ist frei von Zink und Quecksilber. Bromate und Chlorate erfordern längere Zeit zur Reduction.

Zum Nachweis von Nitraten in Jodiden werden nach C. Schwarz[2]) 0,5 Grm. Jodkalium, 1 Grm. Kupfersulfat und 0,8 Grm. Natriumsulfit in ein Reagensglas gebracht und mit 10 Kubikcentim. Wasser übergossen. Das Gemisch wird nun so lange erhitzt, bis sämmtliches Jod, an Kupfer gebunden, sich als unlösliches weisses Kupferjodür abgeschieden hat. Dieser Zeitpunkt wird daran erkannt, dass der Niederschlag eine weisse Farbe angenommen und die darüber befindliche Flüssigkeit bläulich gefärbt erscheint. In der Regel genügt hierzu ein Zeitraum von einer Minute. Die Flüssigkeit wird hierauf nach dem Umschütteln

1) Analyst 1888 S. 190.
2) Pharm. Ztg. 1888 Nr. 38.

filtrirt, und lässt sich nun die Salpetersäure mit den entsprechenden Reagentien in dem Filtrate nachweisen.

Beim jodometrischen Verfahren von Bunsen ist nach Versuchen von J. Volhard[1]) keineswegs die Grenze von 0,04 Proc. SO_2 einzuhalten. Schwefeldioxyd und Jodwasserstoff setzen sich zu Jod, Wasser und Schwefel (etwas Schwefelwasserstoff) um. Ebenso wird gesättigte wässrige Schwefligsäurelösung durch concentrirten Jodwasserstoff reducirt; hierbei wird jedoch das Jod nicht frei, sondern unter Bildung von Schwefelsäure immer wieder in Jodwasserstoff zurückverwandelt, so dass das Gesammtresultat der Reaction in einer Katalyse der Schwefligsäure in Schwefel und Schwefelsäure besteht:


1. $SO_2 + 4JH = S + 2H_2O + J_4$,


2. $2SO_2 + 4H_2O + J_4 = 2H_2SO_4 + 4HJ$.

Zusammen:

$3SO_2 + 2H_2O + 4HJ = 2H_2SO_4 + S + 4HJ$, d. h. $3SO_2 = 2SO_3 + S$.
Die gleiche Umsetzung erleidet in verdünnter Lösung bei allmählicher Einwirkung von Jod ein mit der Concentration der Lösung wachsender Antheil der Schwefligsäure, und diese Umsetzung ist die Ursache der unvollständigen Oxydation der Schwefligsäure. Vermieden wird diese Reductionswirkung des Jodwasserstoffs, wenn die nicht allzu concentrirte Lösung der Schwefligsäure in die Jodlösung (nicht umgekehrt) gegossen wird.

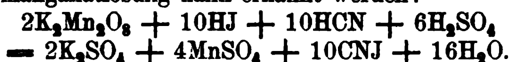
Jodbestimmung. Wird Jod in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat titrirt, so bilden sich nach N. McCulloch[2]) der Gleichung:


$$KJ + 2KMnO_4 = KJO_3 + K_2O + 2MnO_2$$

entsprechend, für 1 Mol. Jod nicht 2 Mol. Mangansuperoxyd, sondern 2 Mol. einer weniger Sauerstoff enthaltenden Manganverbindung. Ausserdem sollen geringe Mengen der Jodsäure mit dem Manganoxyd in Wasser, ja in kochender Schwefelsäure beständige Verbindungen bilden. Hierdurch können Fehlerquellen bei der Jodbestimmung entstehen. — Culloch löste reines Jod in Natronlauge, fügte verschiedene Chloride, Bromide u. dgl. hinzu und dann etwas festes Kaliumpermanganat. Das Gefäss, am besten eine Porzellanschale, wird nun mit einer Glasplatte bedeckt und der Inhalt erwärmt. Man fügt nun nach und nach conc. Schwefelsäure hinzu und engt das Gemisch über einer Flamme ein. Die Menge der Schwefelsäure muss so bemessen sein, dass sie die schwächeren Säuren ersetzt und beim Einkochen dem Rückstande eine gewisse Flüssigkeit verleiht. Sobald sich Schwefelsäuredämpfe entwickeln, hört man mit weiterem Erhitzen auf. Die trübe braune Flüssigkeit enthält das gesammte Jod als Jodsäure, Mangan- und Natriumsulfat, unlösliche Manganoxyde und freie Schwefelsäure, aber kein Chlor und Brom. Das

1) Liebig's Annal. 242 S. 93.
2) Chemic. News 57 S. 45 u. 135; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 149 u. 272.

Jod kann nun gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt werden. Im ersten Fall verdünnt man so, dass die Lösung noch 0,16 Proc. Jod enthält (bei dieser Verdünnung ist ein Verlust von Jodwasserstoff nicht zu befürchten), fügt schnell einen Ueberschuss an Schwefligsäure hinzu und filtrirt. Das Filtrat wird bis nahe zum Siedepunkt erhitzt ohne die Schwefligsäure vollkommen zu verjagen, und mit Silbernitrat ausgefällt. Zum Entfernen des nach dem Trocknen im Filter verbliebenen Jodsilbers wendet Culloch Cyanammonium an. Wird Jodwasserstoff mit Schwefelsäure versetzt und mit Kaliumpermanganat titrirt, so stört das sich ausscheidende Jod das Ende der Reaction. Setzt man aber Cyanwasserstoff hinzu, so bleibt die Lösung farblos und der erste Tropfen von überflüssiger Permanganatlösung kann erkannt werden:



$$2K_2Mn_2O_8 + 10HJ + 10HCN + 6H_2SO_4$$
$$= 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 10CNJ + 16H_2O.$$

Zur Bestimmung des Broms in Bromiden, auch in Gegenwart von Chloriden und Jodiden, destillirt J. T. White[1]) die Probe im Kohlensäurestrome mit Kaliumpermanganat und Thonerdesulfat, leitet das Brom in eine Jodkaliumlösung und titrirt das in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Für 0,1 Grm. Brom genügen 10 Kubikcentim. einer 4proc. Permanganat- und 5 Kubikcentim. einer kalt gesättigten Thonerdesulfatlösung, und 50 Kubikcentim. Wasser. Etwa $^5/_8$ des Broms gehen in die Jodkaliumlösung über, während die Chloride und Jodide nicht angegriffen werden. Man multiplicirt das aus dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron berechnete Brom mit 1,5 und erhält das in der Probe enthaltene Gesammtbrom.

Salpetersäure und Nitrate.

Salpetersäure und Salpetrigsäure entstehen nach A. Baumann[2]) nicht beim Verdampfen von Wasser, wie Schönbein angab. Basische Verbindungen ($CaCO_3$ u. dgl.) sind im Stande, Ammoniak oder den atmosphärischen Stickstoff in Gegenwart von Sauerstoff zu Salpetersäure zu oxydiren. Den Gehalt an durch Diphenylamin nachweisbarer Salpetrigsäure und Salpetersäure, welchen Carbonate und Oxyde oft zeigen, haben diese aus der Luft im Trockenschranke oder der Gebläseflamme aufgenommen, da beim Verbrennen von Leuchtgas nennenswerthe Mengen von Salpetrigsäure und Salpetersäure entstehen. Auch Boden an sich (d. h. ohne salpeterbildende Organismen) ist nicht im Stande, Ammoniak in Salpetersäure überzuführen. Als Nutzanwendung ergibt sich daraus, dass die zum Nachweise sehr geringer Mengen Salpetersäure und Salpetrigsäure verwendeten Reagentien, das Diphenylamin und namentlich das Brucin oft selbst Salpetersäure enthalten, welche sie beim Trocknen aus der Luft aufgenommen haben. Beim Trocknen

1) Chemic. News 57 S. 233 u. 245.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 217.

von Oxyden und Carbonaten muss der Trockenschrank so eingerichtet werden, dass die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases nicht eindringen können. Dasselbe ist zu berücksichtigen, wenn Wasser vor der Prüfung auf Salpetersäure abgedampft wird. — Um salpetersäurefreies destillirtes Wasser zu erhalten, muss man im Anschluss an den Kolben, welcher das destillirte Wasser auffängt, in luftdichter Verbindung eine passende Waschvorrichtung anbringen, um die Luft zu reinigen, bevor sie in das Kühlrohr treten kann.

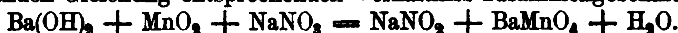
Die Nitrification des Ammoniaks im Erdboden soll nach A. B. Frank[1]) nicht durch Mikroorganismen bewirkt werden.

Zur Herstellung von Salpetersäure will J. Taylor (Engl. P. 1887 Nr. 4201) Salpeter mit Eisenvitriol gemischt glühen, die entweichende Salpetersäure verflüssigen, aus dem Rückstande das Natriumsulfat auslaugen (?).

Das spec. Gew. der Salpetersäure wird nach R. Hirsch[2]) durch einen Gehalt an Salpetrigsäure so vermindert, dass 1 Proc. Salpetrigsäure 4,6 Proc. Salpetersäure aufhebt.

Zum Niederschlagen von Salpetersäuredämpfen empfehlen H. P. Weidig und R. C. Remmey (Engl. P. 1888 Nr. 1082) einen thönernen, den von Rohrmann (J. 1886. 560) angegebenen anscheinend nachgebildeten, aber weniger vollkommenen Apparat.

Nitrite der Alkalien erhält man nach C. Huggenberg (D. R. P. Nr. 43 690) dadurch, dass man die Nitrate der Alkalien und alkalischen Erden mit Oxyden des Mangans, mit Chromoxyd oder Arsentrioxyd und mit freien Alkalien oder freien alkalischen Erden, welche die entstehenden Sauerstoffsäuren des Mangans, Chroms und Arsens zu binden vermögen, erhitzt, wobei die Mengenverhältnisse so zu wählen sind, dass der bei der Reduction des Nitrates zu Nitrit austretende Sauerstoff mindestens zur Ueberführung der niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans, Chroms und Arsens in deren Sauerstoffsäuren ausreicht und letztere die zu ihrer Bindung erforderliche Menge genannter freier Basen vorfinden. — Zur gleichzeitigen Herstellung von Manganat werden z. B. Baryumhydrat, Mangansuperoxyd und Natriumhydrat in dem, der folgenden Gleichung entsprechenden Verhältniss zusammengeschmolzen:



$$Ba(OH)_2 + MnO_2 + NaNO_3 = NaNO_2 + BaMnO_4 + H_2O.$$

Durch Auslaugen der grünen Schmelze mit Wasser löst sich das salpetrigsaure Natron und wird nach der Filtration durch eingeleitete Kohlensäure von etwa gelöstem Baryumhydrat getrennt. Der ungelöst gebliebene mangansaure Baryt kann als schön grüne kalkechte Farbe Verwendung finden, auch lässt er sich leicht in ein Permanganat überführen.

Nitritanalyse. Die Zersetzung des Harnstoffs durch Salpetrigsäure in Stickstoff, Wasser und Kohlensäure, welche Gampari zu einer

1) Landwirthschaftl. Presse 15 S. 230.
2) Chemikerztg. 1888 S. 911.

Harnstoffbestimmung benutzte, verwendet A. Vivier[1]) zur quantitativen Analyse der Nitrite. Eine Kochflasche von etwa 150 Kubikcentim. Inhalt, welche eine ganz geringe Menge Wasser enthält, wird durch einen Stopfen verschlossen, der drei Oeffnungen hat. Durch die eine wird Kohlensäure eingeleitet, die zweite enthält einen Scheidetrichter und die dritte ist mit einem Rückflusskühler in Verbindung, dessen andere Oeffnung einen mit Kalilauge gefüllten Apparat trägt. Man erhitzt zunächst das in dem Kolben befindliche Wasser und vertreibt die Luft vollends, indem Kohlensäure durchgeleitet wird. Durch den Trichter lässt man nun nach und nach die das Nitrit enthaltende Lösung und die in wenig Wasser gelöste Harnstoffmenge einfliessen, indem man etwas verdünnte Schwefelsäure nachgibt. Beim Kochen treten die Gase durch den Kühler in den Stickstoffapparat, dessen Kalilauge die Kohlensäure absorbirt. Diese muss so lange durchgeleitet werden, bis aller Stickstoff in dem Messgefäss vereinigt ist. Die Hälfte des Stickstoffs ist auf Salpetrigsäure zu berechnen. Die Resultate sollen sehr genau sein. — Organische Stoffe, z. B. bei Bodenanalysen, und Nitrate beeinflussen die Resultate nicht.

Zur schnellen Bestimmung von Salpetersäure in Nitraten haben Frank, H. Morgan und E. Bates[2]) das Pelouze'sche Verfahren in folgender Weise abgeändert. Aus einem gewöhnlichen Kipp'schen Kohlensäureentwickler mit den nöthigen Waschflaschen wird die Kohlensäure in einen 400-Kubikcentim.-Kolben geführt. Dieser ist zum Schutz gegen zurücksteigende Luft bei unvorhergesehener Abkühlung mit den Sicherheitsflaschen versehen, welche die Kohlensäure nach ihrem Austritt aus der Flasche zu durchziehen hat. — Als Reagentien dienen: eine Eisenchloridlösung (1 Kubikcentim. = annähernd 0,025 Grm. Fe_2O_3) frei von Oxydul oder oxydirenden Stoffen und stark sauer. Ferner eine Zinnchlorürlösung a oder b, je nachdem man gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmen will: a) 75 Grm. Zinn in 300 Kubikcentim. Salzsäure (1,2) zu 1000 Kubikcentim. Wasser und b) 25 Grm. Zinn in 300 Kubikcentim. Salzsäure (1,2) zu 1000 Kubikcentim. Wasser. — Man gibt 50 Kubikcentim. oder 50 Grm. der Eisenchloridlösung in den Kolben, spült mit 25 Kubikcentim. Salzsäure und 25 Kubikcentim. Wasser nach, kocht 5 Minuten lang unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes, entfernt dann während des Kochens das Kohlensäurezuleitungsrohr, steckt durch die Oeffnung im Kork die Spitze der Bürette und lässt schnell so lange Zinnchlorürlösung zulaufen, bis der letzte grüne Schein verschwunden ist. Statt der Bürette wird nun wieder das Kohlensäurerohr eingesteckt und das Erhitzen unterbrochen. — Das Nitrat ist inzwischen in einem kurzen Röhrchen abgewogen und letzteres vermittels eines Platindrahtes in den Kolben gehängt. Während man den Kork lüftet, muss natürlich ein lebhafter Kohlensäurestrom zu-

1) Compt. rend. 106 S. 138.
2) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 384.

geleitet werden. Nach etwa 3 Minuten lässt man das Rohr mit dem Nitrat ganz in die Flüssigkeit eintauchen und schüttelt bis alles aus dem Rohr ausgespült ist. Man fängt nun nach etwa 2 Minuten wieder an zu erwärmen und wenn nach etwa 5 Minuten die Flüssigkeit siedet, erhält man dieselbe etwa 10 Minuten darin. Man entfernt dann wieder das Kohlensäurerohr und titrirt abermals mit Zinnchlorür.

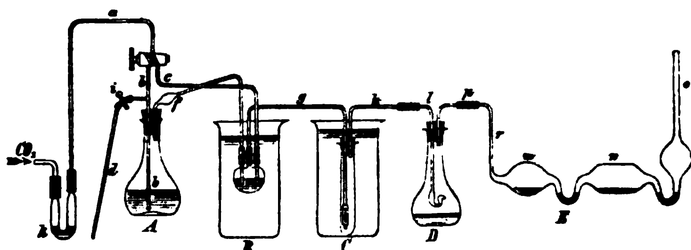
Zur Nachweisung geringer Mengen von Nitraten versetzt D. Lindo[1]) 0,5 Kubikcentim. der Probeflüssigkeit mit 1 Tropfen Salzsäure, 1 Tropfen einer 10proc. Resorcinollösung und 2 Kubikcentim. Schwefelsäure. Die Färbung wird gegen einen weissen Hintergrund beobachtet. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht selbst bei einer Verdünnung von 1:500 000 eine deutliche Purpurfärbung, welche bei einer Verdünnung von 1:20000 so stark wird, dass sie nur in dem oberen Theile der Flüssigkeit erkannt werden kann.

Eine Tabelle zur Berechnung der Salpetersäure aus dem gefundenen Volum Stickoxyd gibt A. Baumann[2]).

Zur Bestimmung des Stickstoffs in Chilisalpeter und den Salpetersuperphosphaten empfiehlt P. Zipperer[3]) das Nitrometer von Lunge.

Zur Bestimmung der Salpetersäure empfieht H. Wilfarth[4]) das Stickoxyd durch alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung zu oxydiren. Zur Zersetzung dient die Kochflasche *A* (Fig. 135). Das entwickelte Stickoxyd tritt durch die mit einer kleinen Kugel versehene

Fig. 135.



Röhre *f* in die Vorlage *B*, welche in kaltem Wasser gekühlt wird; hier verdichtet sich die Salzsäure. Das Stickoxyd wird durch Rohr *g* in ein Reagensglas *C* geführt, welches mit Sodalösung gefüllt ist, um hier von den letzten Spuren Chlorwasserstoff befreit zu werden und um dann in die Absorptionsapparate *D* und *E* überzutreten. In die Kochflasche *D* von etwa 250 Kubikcentim. Inhalt füllt man 20 Kubikcentim. titrirte Natronlauge und 30 bis 50 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd, spült mit

1) Chemic. News 58 S. 176.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 662.
3) Chemikerztg. 1888 S. 987.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 411.

etwas Wasser nach und saugt, indem man die Spitze *o* in die Flüssigkeit taucht, etwas davon in *E* hinein. *D* wird dann mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen. Rohr *l* taucht nicht in die Flüssigkeit ein, man kann es zur Sicherheit unten umbiegen, um durch ein Tröpfchen Wasser einen Verschluss zu erhalten, damit nicht etwa Stickoxyd nach *C* diffundiren könne. Es wird dann *p* durch einen Gummischlauch mit *E* verbunden, und die Bestimmung kann beginnen. — Es ist sehr wichtig, eine sichere Controle zu besitzen, dass alles Stickoxyd in *E* absorbirt wird; man hat dieselbe einfach, wenn man auf *o* ein Filter setzt, das mit einem genügend empfindlichen Reagens auf Salpetrigsäure befeuchtet ist. Am besten eignet sich eine wässrige Lösung von Metadiamidobenzol. Es ist in schwefelsaurer Lösung etwas haltbarer; aber schon durch geringe Mengen Schwefelsäure wird die Reaction geschwächt. Man benutzt eine Lösung von 0,5 Grm. Metadiamidobenzol auf 250 Grm. Wasser und fügt keine oder höchstens 2 Kubikcentim. einer titrirten Halbnormalschwefelsäure zu. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt und eine kleinere Menge davon in einem Gläschen mit eingeschliffener Tropfröhre in Gebrauch genommen. Dasselbe Reagens kann man auch benutzen, um zu prüfen, ob die Reaction beendet und alles Stickoxyd ausgetrieben ist, indem man die Verbindung von *C* und *D* unterbricht und das Filter auf *h* setzt. Die geringste Spur Stickoxyd gibt sofort einen gelbrothen Fleck. Hat man den Kohlensäurestrom so geregelt, dass während der Zeit nur ein paar Gasblasen in die Luft gegangen sind, so kann man unbedenklich, auch wenn noch eine deutliche Reaction erfolgt ist, die Verbindung von *C* und *D* wieder herstellen und die Bestimmung zu Ende führen, denn das Reagens ist so scharf, dass es Spuren anzeigt, die noch nicht annähernd bestimmbar sind. Ist das Filter farblos geblieben, so ist die Bestimmung beendet; man entfernt die Lauge und kann nun sofort die zweite Analyse beginnen. Zu dem Zwecke schliesst man bei *h* und dreht den Dreiweghahn so herum, dass jetzt *a* mit *c* in Verbindung steht und nun die Kohlensäure den Inhalt der Vorlage *B* nach *A* hinüberdrückt (durch *f*). Hat man einen Augenblick gewartet, bis der durch die Abkühlung entstandene Minderdruck wieder durch die nachströmende Kohlensäure ausgeglichen ist, so öffnet man den Quetschhahn *i*, welcher den Schlauch des seitlichen Ansatzrohres, welches an die Röhre *b* angeschmolzen ist, bisher verschlossen hat, und der Inhalt von *A* wird nun auch herausgedrückt und durch *d* entfernt. Sobald das geschehen ist, schliesst man *i* und dreht den Dreiweghahn so, dass die Verbindung von *a* mit *c* und auch mit *b* abgeschlossen ist. Es entsteht dann sehr schnell in *A* ein luftverdünnter Raum, der reichlich genügt, um für die zweite Bestimmung die Salpeterlösung, die nöthige Eisenlösung und Salzsäure in *A* einzusaugen. Sollte durch irgend einen Umstand das Vacuum nicht mehr zum Einsaugen genügend sein, so muss man bei *h* mit dem Munde oder einer Wasserluftpumpe nachhelfen; für die erste Bestimmung muss natürlich immer das Einsaugen in dieser Weise geschehen. — Die Vorlage *B* ist ein birnförmiges Gefäss von etwa

20 Kubikcentim. Inhalt, in welchem 3 Rohrstutzen eingeschmolzen sind; 2 davon reichen bis auf den Boden; *c*, *f* und *g* sind durch Gummischlauch mit ihnen verbunden. Die Vorlage ist in Wasser gesenkt, und zwar so weit, dass die Gummischlauchverbindungen völlig vom Wasser bedeckt sind; man hat dadurch die Garantie, dass Alles sicher schliesst. Auch das Reagensrohr *C* taucht in Wasser; es enthält 10 Kubikcentim. einer 5proc. Sodalösung. Wenn alles Stickoxyd ausgetrieben und in die Apparate *D* und *E* übergeführt ist, so ist damit noch nicht aller Stickstoff in Form von Salpetersäure vorhanden. Es ist zunächst noch jene höchst wahrscheinlich als Salpetrigsäureanhydrid zu bezeichnende Verbindung in der Luft über der Flüssigkeit und wird erst allmählich von dieser aufgenommen. Man lässt daher die Schlauchverbindung zwischen *D* und *E* bestehen und setzt die Apparate so eine Zeit lang bei Seite. In einer Stunde sind bestimmbare Mengen nicht mehr unabsorbirt. Es werden nun die Röhren *l* u. s. w. entfernt, der Inhalt von *E* wird in *D* hineingespült, mit dem Nachspülwasser zugleich reichlich verdünnt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Die kleinen Mengen Salpetrigsäure, welche sich noch vorfinden, werden durch das noch in reichlicher Menge vorhandene Wasserstoffsuperoxyd sofort in Salpetersäure verwandelt. — Es kann also die Lösung gleich nach dem Ansäuern zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht und dann titrirt werden. Die verbrauchte Natronlauge entspricht direkt der gebildeten Salpetersäure, wenn man vorher den Kolben *D* mit so viel Natronlauge beschickt hatte, dass die später zuzusetzende Schwefelsäure, mit Berücksichtigung des oft sauer reagirenden Wasserstoffsuperoxyds, genau neutralisirt ist. 50 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd mit 50 Kubikcentim. Natronlauge oder Sodalösung in *D* mit 20 Kubikcentim. Schwefelsäure versetzt, gekocht und mit Natron titrirt, ergeben den Werth, der bei jeder Bestimmung in Abzug zu bringen ist. Es ist zu beachten, dass man in der zu titrirenden Flüssigkeit noch erhebliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd hat, da dasselbe in saurer Lösung beim Kochen nur zum Theil zerstört wird. Man muss daher einen Indicator benutzen, der durch das Superoxyd nicht angegriffen wird, solche sind Lackmus, Cochenille, Lackmoid und Methylorange; andere, wie z. B. Phenolphtaleïn und Rosolsäure, werden in alkalischer Lösung schnell zerstört. Zu empfehlen sind Cochenille und Lackmoid, nicht in alkoholischer Lösung, da Alkohol durch Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure verwandelt werden würde, sondern in Wasser, dem die gleiche Menge Glycerin zugesetzt wurde, aufgelöst. Lackmoid muss, um in Wasser löslich zu sein, mit so viel Lauge versetzt werden, dass gerade der Umschlag in Blau eingetreten ist. Da in der Hitze auch die genannten widerstandsfähigeren Farbstoffe zerstört werden, so muss nach dem Kochen wenigstens auf etwa 30° herunter abgekühlt werden. — Zur Ausführung einer Salpeteranalyse treibt man durch Kohlensäure aus *A*, *B*, *C* und Rohr *c* die Luft aus, füllt dann die Salpeterlösung, etwa 0,5 Grm. Salpeter entsprechend, in ein kleines Spitzglas und lässt dieselbe in *A* mittels der Röhre *d*, welche natürlich vorher mit Wasser gefüllt wurde,

einfliessen, indem man durch Saugen bei *h* eine entsprechende Verdünnung erzeugt hat. Das Spitzglas wird dann mit 20 Kubikcentim. gesättigter Eisenchlorürlösung und 60 Kubikcentim. Salzsäure (1,124 spec. Gew.) nachgespült und *A* erhitzt. Man füllt nun in *D* 20 Kubikcentim. Natronlauge, 30 bis 50 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd und so viel Wasser, dass etwa 70 bis 80 Kubikcentim. Flüssigkeit erhalten werden, saugt dann in *E*, mittels der Spitze *o*, welche etwas eingefettet ist, etwa 30 Kubikcentim. hinein und vertheilt die Flüssigkeiten so, dass in *m* und *n* der Boden bedeckt ist und die beiden Uförmigen Röhren angefüllt sind. So bald sich in *A* der Inhalt bräunt, setzt man *h* mit *D* und *E* in Verbindung. Wenn das Kochen beginnt, macht man die Flamme so gross, dass anfangs eine starke Stickoxydentwicklung, später ein gelindes Kochen erfolgt. 5 Minuten nach Beginn der Entwicklung ist fast alles Stickoxyd in Freiheit gesetzt; man stellt dann den Kohlensäurestrom an und lässt ihn in einer Stärke von etwa 10 bis 12 Kubikcentim. die Minute gehen. Nach 10 bis 15 Minuten ist gewöhnlich alles Stickoxyd ausgetrieben, man setzt das Filter mit Metadiamidobenzol, welches bisher auf *o* sass, jetzt auf *h*, nachdem man auf den Schlauch zwischen *h* und *l* einen Quetschhahn gesetzt und den Schlauch von *h* abgezogen hat. Bleibt das Filter nach $^1/_2$ Minute farblos, so ist die Bestimmung beendet, andernfalls stellt man die Verbindung wieder her und lässt den Kohlensäurestrom noch eine Weile gehen. War die Bestimmung fertig, so nimmt man die Lampe unter *A* fort, zieht den Schlauch wieder auf *h*, ohne den Quetschhahn zu öffnen und dreht nun den Dreiweghahn so, dass *a* mit *c* in Verbindung gebracht wird und der Inhalt von *B* nach *A* gedrückt und darauf auch *A* durch Oeffnen von *i* entleert wird. Man stellt dann durch Umdrehen des Dreiweghahns die Kohlensäure ganz ab, so dass durch die Abkühlung ein Vacuum in *A* entsteht und man für die zweite Bestimmung die Salpeterlösung u. s. w. einsaugen kann. — Während des Einsaugens steigt leicht trotz des Rückschlagventils die Flüssigkeit in *C* etwas zurück, man muss darauf achten, dass dies nicht so weit geschieht, dass dieselbe bis in *B* gelangt, was sich durch Zuleiten einer kleinen Menge Kohlensäure leicht verhindern lässt. Wenn das Einsaugen beendet ist, füllt man den Rest des Vacuums durch Kohlensäure aus, zieht den Schlauch von *h* ab und setzt *D* und *E*, ohne ihre Verbindung aufzuheben, bei Seite. Man beschickt dann neue Apparate *D* und *E* und beginnt die zweite Bestimmung. Will man mehrere Analysen hinter einander ausführen, so muss man 4 Apparate *E* und 4 Kautschukstopfen mit Röhren, zu welchen eine grössere Anzahl Kolben *D* passen, vorräthig haben. Während man die vierte Bestimmung macht, nimmt man *D* und *E* der ersten Bestimmung, die nun $1^1/_2$ Stunden gestanden haben, auseinander, spült den Inhalt von *E* in *D*, setzt 20 Kubikcentim. Schwefelsäure zu und kocht 10 Minuten lang. Man kann dies ganz gut nebenher ausführen, da man der Bestimmung nur zeitweise Aufmerksamkeit zu schenken braucht. So lässt sich leicht eine Reihe von Analysen anfertigen, deren jede durchschnittlich 25 bis 30 Minuten in Anspruch

nimmt. Das Abkühlen der Kolben vor dem Titriren geschieht am schnellsten in kaltem Wasser, indem man ein grösseres Wasserbad, durch Einsetzen eines 6-strahligen Sterns aus Draht oder Drahtgeflecht, in 6 Fächer abtheilt und das Ganze unter den Wasserhahn stellt; der Stern muss natürlich um etwa 5 Centim. das Wasserbad überragen und oben durch einen peripherischen Draht geschlossen ein.

Kratschmer[1]) lässt bei Salpetersäurebestimmungen die Eisenlösung aus einem Scheidetrichter mit Glashahn einfliessen.

Phosphorsäure und Phosphate.

Glasige Phosphorsäure enthielt nach A. Bettendorff[2]) Natriumphosphat, so dass sich beim Lösen in concentrirter Salzsäure krystallisirtes Kochsalz abschied. Da Natriumpyrophosphat und rauchende Salzsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig umsetzen, so kann man durch Einwirkung von Salzsäure auf geglühtes, von Kohlenstoffverbindungen befreites Natriumpyrophosphat, Abscheidung des Chlornatriums, Entfernung des nie fehlenden Arsens durch Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Schmelzen in Platingefässen, sofort eine glasige Phosphorsäure darstellen, wie sie jetzt der Handel liefert.

Um gewöhnliche Phosphate in sogenannte Thermophosphate zu verwandeln, werden dieselben nach L. R. Bazin (Engl. P. 1887 Nr. 15 237) in Retorten auf 1300 bis 1500° erhitzt. Durch diese Behandlung sollen die Phosphate auch ohne Säurezusätze für die Pflanzen leicht assimilirbar werden.

Phosphate. Das im Mai 1886 in dem Gebiete der Gemeinde Beauval bei Doullens (Dep. Somme) von Merle aufgefundene Phosphatlager soll bis 13 Meter mächtig sein. Von verschiedenen Unternehmern sind bereits für 1 Hektar Land 600 000 Francs bezahlt. Nach einem Berichte von Breton[3]) wird das ausgedehnte Lager bereits stark ausgebeutet. Proben von verschiedenen Fundorten hatten folgende Zusammensetzung:

	Beauval	Orville	Beauval	Beauval
Organisch	3,05	2,20	—	—
Kieselsäure	1,24	1,80	0,42	0,57
Phosphorsäure	33,90	35,63	34,73	35,10
Schwefelsäure	0,71	0,98	—	—
Kohlensäure	3,85	3,35	4,70	4,85
Eisenoxyd	1,51	1,16	1,42	1,20
Thonerde	0,90	0,38	0,78	0,60
Kalk	48,27	49,67	45,36	46,12
Magnesia	0,28	0,48	—	—
Alkalien u. dgl.	6,29	4,40	—	—
Phosphors. Kalk, ber.	74,01	77,78	75,80	76,89

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. *608.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 24.
3) Berg- u. hüttenm. Jahrb. 1888 S. 220.

Zur Zerlegung gebrannter Knochen mit Schwefelsäure in Laboratorien wird nach Fr. Stolba[1]) 1 Th. der gepulverten gebrannten Knochen mit 1 Th. Wasser vermischt und allmählich 1 Th. conc. Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch sich das Gemenge stark erhitzt. Etwa 20 Minuten nach dem Zusatz der letzten Schwefelsäure fügt man 5 Th. Wasser hinzu und erhitzt etwa 40 Minuten bis beinahe zum Sieden. Zur heissen Flüssigkeit fügt man nun 5 Th. kaltes Wasser, mischt und filtrirt und wäscht den unlöslichen Theil aus.

Knochenmehl. E. Heiden und G. Kühn[2]) unterscheiden folgende Arten Knochenmehle:

1) Rohes, gestampftes Knochenmehl (aus rohen oder ausgekochten Knochen).
2) Gedämpfte Knochenmehle (aus gedämpften Knochen oder Knochentheilen),
   a) wenig entleimte (mit 6,5 Proc. Abtrennbarem),
   b) stark entleimte,
   c) entleimte mit stickstoffhaltigen Zusätzen.
3) Entfettete Knochenmehle,
   a) entfettete, unentleimte Knochenmehle (aus entfetteten ganzen Knochen).
   b) entfettete Knochenmehle (mit bis 8 Proc. Abtrennbarem),
   c) entfettete Knochenmehle mit stickstoffhaltigen Zusätzen.
4) Gemachte Knochenmehle.

In den Begründungen dieser Eintheilung wird hervorgehoben, als reines Knochenmehl sei nur das Mehl zu bezeichnen, welches aus fabrikmässig gereinigten Knochen oder Theilen derselben ohne jede anderweitigen Zusätze und nur unter Entnahme von Fett und Leim hergestellt ist. Somit sind die käuflichen Knochenmehle einzutheilen in: 1. Gestampfte, rohe Knochenmehle, hergestellt durch Stampfen roher, bez. gekochter Knochen; dieses Knochenmehl wird nur in verhältnissmässig geringen Mengen hergestellt. — 2. Gedämpfte Knochenmehle. Diese Knochenmehle sollen ihrer Bezeichnung nach aus Knochen oder Knochentheilen dargestellt sein, denen mehr oder weniger Fett und Leim, letzteres durch Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen, entzogen ist. Hiernach sollten nur zwei Sorten vorkommen, und zwar a) wenig entleimte, b) stärker entleimte. Im Handel kommen aber vor: a) wenig entleimte Knochenmehle mit 3 bis 3,5 Proc. Stickstoff und 22 bis 24 Proc. Phosphorsäure; leider ist die Menge dieser unter den Knochenmehlen, welche als gedämpft bezeichnet werden, die geringere; — b) stark entleimte oder kurz entleimte Knochenmehle mit 1,5 bis 2 Proc. Stickstoff und 27 bis 30 Proc. Phosphorsäure. Diese Knochenmehle sind durchaus empfehlenswerthe Fabrikate für alle die Felder, denen man durch die Düngung vor allem Phosphorsäure zuführen will. Die Phosphorsäure in denselben ist durch das starke Dämpfen fast zur Hälfte citratlöslich; — c) scheinbar wenig entleimte Knochenmehle mit einem garantirten Gehalte von

1) Listy Chem. 12 S. 150.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 437.

3,5 Proc. Stickstoff und 21 bis 22 Proc. Phosphorsäure. Von diesen Knochenmehlen ist ein grosser Theil keineswegs nur durch Zerkleinerung wenig entleimter Knochen oder Knochentheile, sondern in der Art hergestellt, dass zu aus stark entleimtem Knochenmaterial dargestelltem Mehl einerseits Zusätze von Horn-, Blut-, Ledermehl-, Leimkalk u. dgl., andererseits ausser diesen zuweilen noch Zusätze von Gyps, Austernschalenmehl, Sand u. s. w. gemacht sind. Diese Mehle verdienen den Namen „Knochenmehl", worunter der Landwirth stets nur aus Knochen oder Knochentheilen hergestelltes Mehl versteht, nicht mehr, noch viel weniger aber die Bezeichnung „reines Knochenmehl", unter welcher sie noch recht oft im Handel vorkommen. Dieselben können richtig nur als Knochenmehl mit Zusätzen bezeichnet werden, wobei die Natur der Zusätze anzugeben ist, also z. B. „Knochenmehl mit stickstoffhaltigen Zusätzen" u. dgl. Dass diese Knochenmehle den Werth von wirklich reinem Knochenmehl nicht haben, bedarf hier des Nachweises nicht. — 3. Entfettete, unentleimte Knochenmehle werden aus durch Benzin oder ähnlich wirkenden Mitteln entfetteten ganzen Knochen dargestellt und enthalten an Stickstoff 4,5 Proc. und an Phosphorsäure 22 Proc. Es sind dies zur Zeit die am meisten empfehlenswerthen Knochenmehle. — 4. Rohe Knochenmehle. Unter diesem Namen kommen zur Zeit im Handel auch die auf folgende Weise gewonnenen Knochenmehle vor. Die Knochen dienen zunächst zur Knochenschrot-Fabrikation, die Rückstände hiervon werden mit Benzin (u. dgl.) entfettet, die entfettete Masse wird zerkleinert und als rohes Knochenmehl verkauft. Dass diesen Mehlen die unrichtige Bezeichnung „roh" beigelegt wird, hat seinen Grund darin, dass die Landwirthe, nachdem sie mit den sogenannten gedämpften Mehlen vielfach schlechte Erfahrungen gemacht haben, wieder rohes Mehl anwenden wollen, in dem Glauben, unter dieser Bezeichnung wirklich rohes Mehl, wie früher, zu erhalten. Den Namen rohes Knochenmehl kann das so dargestellte Mehl aber nicht führen, da es aus stark entfetteter Knochenmasse dargestellt ist und ihm daher das Hauptmerkmal des wirklich rohen Mehles fehlt. — Zur Unterscheidung des Knochenmehles von andern beigemischten Stoffen, Hornmehl, Blutmehl u. dgl. dient das Chloroform, auf welchem letztere Stoffe schwimmen. Reines Knochenmehl soll nur 5, höchstens aber 6,5 Proc. durch Chloroform abscheidbare Stoffe enthalten. Die bisher im Handel als rohe vorkommenden Knochenmehle, thatsächlich aber entfetteten sollen höchstens bis 8 Proc. Abtrennbares enthalten.

Das Verhältniss zwischen Kalk und Phosphorsäure in reinen Knochenmehlen ist nach C. J. van Lookeren-Campagne[1]) = 135:100. Der darnach berechnete Phosphorsäuregehalt weicht von dem direkt gefundenen höchstens um 0,2 Proc. ab.

1) Chemikerztg. 1888 S. 24.

Zum Nachweis Phosphorsäure mineralischen Ursprungs in Knochenmehl übergiesst N. v. Lorenz[1]) etwa 30 Grm. Superphosphat in einem kleinen Becherglase mit 10 bis 15 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure, dass daraus ein nicht zu dünner Brei entsteht, rührt mit einem Glasstabe tüchtig um und deckt nun sofort ein Uhrglas darüber, auf dessen Unterseite sich ein etwa einen Quadratcentim. grosser seichter Wassertropfen befindet. Nicht aufgeschlossene Dünger werden ebenso behandelt, nachdem sie vor dem Zusatze der concentrirten Schwefelsäure mit 1:1 verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet worden sind. Wenn nun der Wassertropfen einen deutlich weissen Rand erhält, dessen Breite allmählich etwas zunimmt und der eine zarte schneeartige Structur zeigt, dann ist die Anwesenheit mineralischer Phosphorsäure zweifellos erwiesen. Nach Abnahme des Uhrglases ist dann stets der stechende Geruch der Fluorwasserstoffdämpfe zu erkennen, auf deren Auftreten und Wirkung auf das Glas diese einfache Probe beruht.

Superphosphatgyps empfiehlt Heiden[2]) als Streumittel. Zur Herstellung desselben werden phosphorsäurereiche, an Eisenoxyd möglichst arme Stoffe fein gepulvert und mit so viel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass die Phosphorsäure als freie Säure vorhanden ist; die so erhaltene Masse wird durch Filter gepresst und die gewonnene 11 bis 12 Proc. enthaltende Phosphorsäurelösung durch Gasoberfeuerung auf 45 bis 46 Proc. Phosphorsäure zur Darstellung von Doppelsuperphosphat und phosphorsäurehaltiger Schwefelsäure eingedämpft. Der abgepresste, mit freier Phosphorsäure angereicherte Superphosphatgyps wird in einem Kanalofen mit unter Druck geführter und auf 80 bis 90° erwärmter Luft getrocknet und dann gepulvert. — Früher wurde Superphosphatgyps mit 5,5 bis 6 Proc. Phosphorsäure, wovon 4,5 bis 5 Proc. als freie vorhanden waren, und 62 bis 65 Proc. Gyps dargestellt; jetzt dagegen wird solcher mit 9 bis 9,5 Proc. Phosphorsäure, von welcher 7,5 bis 8 Proc. frei molekular anhaften, bei 70 bis 75 Proc. Gyps geliefert. — Ganz gleichartig wird bei der Fabrikation zu Doppelsuperphosphat aus Lahnphosphaten, Coprolithen und anderen eisenhaltigen Rohstoffen verfahren; nur wird der sich ergebende gefällte Phosphatgyps nicht mit freier Phosphorsäure angereichert, sondern dieselbe im Gegentheil soweit als möglich ausgewaschen. Das in den Handel gebrachte Material enthält nur ein bis einige Zehntel Procente wasserlöslicher Phosphorsäure, während der verbleibende Rest von 1,5 bis 2 Proc. als in Wasser unlösliches phosphorsaures Eisenoxyd vorhanden ist, wie folgende Analysen zeigen:

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888; Sonderabdr.

2) Zeitschrift des landwirthschaftl. Centralvereins der Provinz Sachsen 1888 S. 214.

	Superphosphatg.	Doppelsuperphosphatgyps		Phosphatgyps	
		1886	1887	1884	1886
Wasser	24,40	29,18	22,31	12,75	10,86
Eisenoxyd	3,31	0,97	0,37	11,93	
Kalkerde	18,34	25,00		18,48	
Magnesia	0,34	0,50		0,27	
Lösl. Phosphorsäure	5,15	7,54	8,90	0,18	0,09
Unlösl. Phosphorsäure	2,17	2,29	1,32	3,82	2,84
Schwefelsäure	25,12	28,88	35,67	25,68	27,12
Kieselsäure, Sand und Thon	17,35	4,26		22,95	34,99
Chlor, Alkalien-Verlust	3,82	1,38		4,24	?

Welche vorzügliche Wirkung der Superphosphatgyps als Conservirungsmittel des Stallmistes ausübt, ergeben neue in Pommritz angestellte Versuche. Beim Lagern auf normaler Dungstätte im Sommer verlor Rindviehmist in 15 Wochen in Procenten an:

Bezeichnung des Mistes	Wasserhaltiger Mist	Trockensubst. des Mistes	Stickstoff
Mist ohne Streumittel	21,21	44,18	24,77
Mit mit Gyps im Stalle behandelt	5,98	21,48	17,82
Mit mit Superphosphatgyps im Stalle behandelt	11,84	17,24	5,98

Im Stalle waren täglich auf 500 Kilogrm. Lebendgewicht 1 Kilogrm. Gyps, bez. 1 Kilogrm. Superphosphatgyps verwendet. Durch den Gyps sind dem Miste an Trockensubstanz 22,70 Proc. und an Stickstoff 6,95 Proc., und durch den Superphosphatgyps an Trockensubstanz 26,94 Proc. und an Stickstoff 18,79 Proc. erhalten worden, durch den Superphosphatgyps somit mehr als durch den Gyps 4,24 Proc. Trockensubstanz und 11,84 Proc. Stickstoff. Somit bezieht sich die conservirende Wirkung des Superphosphatgypses gegenüber dem Gypse vor allem in Erhaltung des theueren Stickstoffes. Der verwendete Gyps erhielt an reinem Gyps 94,62 Proc. Der Phosphatgyps hatte 56 Proc. Gyps. — Während Jauche, welche ohne Anwendung von einem Streumittel im Stalle in der Jauchengrube in 6 Wochen 69,9 Proc. von ihrem Stickstoff verlor, gingen bei Jauche, bei der im Stalle Gyps gebraucht war, nach 15 Wochen 30,43 Proc. und bei solcher Jauche, bei welcher im Stalle Superphosphatgyps zur Verwendung gelangt war, nur 12,3 Proc. verloren.

Die Wirkung des Superphosphates auf Nitrate untersuchte A. Devarda[1]) mit folgenden Mischungen:

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 148.

Nr. I Mischung aus Knochenmehlsuperphosphat und Salpeter, und zwar in dem Verhältnisse : 500 Grm. des fein zerriebenen Knochenmehlsuperphosphates mit 183 Grm. Chilisalpeter, so dass die Mischung einem gewöhnlichen Salpetersuperphosphate mit etwa 4 Proc. Stickstoff entsprach.

Nr. II Mischung aus Spodiumsuperphosphat mit Salpeter in dem oben angeführten Verhältnisse.

Nr. III Mischung aus 500 Grm. Spodiumsuperphosphat mit 92 Grm. Salpeter. (Entsprechend einem Salpetersuperphosphat mit etwa 2 Proc. Stickstoff.)

Nr. IV Mischung aus 500 Grm. Koochenmehlsuperphosphat mit 183 Grm. Salpeter und 25 Grm. krystallisirtem Eisenvitriol. (Entsprechend einem Salpetersuperphosphat mit etwa 4 Proc. Stickstoff und 1 Proc. Eisenoxyd.)

Jede der vier Mischungen wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil in Zwilchsäckchen, der andere in mit Leinwand verschlossene Glasgefässe gefüllt. Die Säckchen wurden in einer Kiste bei Zimmertemperatur, die Gläser dagegen in einem auf 50° erwärmten Raume aufbewahrt. Von allen so erhaltenen acht Mischungsproben wurden (um von dem Feuchtigkeitszustande derselben unabhängig zu sein) gleichzeitig sowohl die Gesammt-Phosphorsäure als auch der Salpeterstickstoff bestimmt. Bei Beginn des Versuches (25. Juni 1886) und am Ende desselben (13. October v. J.) wurde in allen acht Proben der Procentgehalt an Stickstoff (N), Gesammtphosphorsäure (G), wasserlösliche Phosphorsäure (L), in Wasser unlösliche Phosphorsäure (U) bestimmt und auf den ursprünglichen Wassergehalt berechnet zusammengestellt:

A. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur				B. Versuche bei höherer Temperatur (50°)			
	25. Juni 1887	22. Juli 1887	13. October 1887		25. Juni 1887	22. Juli 1887	13. October 1887
Ia	*N* = 4,57 *G* = 13,17 *L* = 12,59 *U* = 0,58	*N* = 4,53 *G* = 13,17	*N* = 4,49 *G* = 13,17 *L* = 12,35 *U* = 0,82	Ib	*N* = 4,57 *G* = 13,17 *L* = 12,59 *U* = 0,58	*N* = 4,21 *G* = 13,17	*N* = 3,99 *G* = 13,17 *L* = 12,16 *U* = 1,01
IIa	*N* = 4,11 *G* = 13,30 *L* = 12,06 *U* = 1,24	*N* = 4,12 *G* = 13,30	*N* = 4,05 *G* = 13,30 *L* = 11,25 *U* = 2,05	IIb	*N* = 4,11 *G* = 13,30 *L* = 12,06 *U* = 1,24	*N* = 4,06 *G* = 13,30	*N* = 3,90 *G* = 13,30 *L* = 11,38 *U* = 1,92
IIIa	*N* = 2,42 *G* = 15,16 *L* = 13,74 *U* = 1,42	*N* = 2,41 *G* = 15,16	*N* = 2,43 *G* = 15,16 *L* = 12,84 *U* = 2,32	IIIb	*N* = 2,42 *G* = 15,16 *L* = 13,74 *U* = 1,42	*N* = 2,25 *G* = 15,60	*N* = 2,08 *G* = 15,16 *L* = 12,99 *U* = 2,17
IVa	*N* = 4,27 *G* = 12,46 *L* = 11,87 *U* = 0,59	*N* = 4,28 *G* = 12,46	*N* = 4,28 *G* = 12,46 *L* = 10,38 *U* = 2,08	IVb	*N* = 4,27 *G* = 12,46 *L* = 11,87 *U* = 0,59	*N* = 3,80 *G* = 12,46	*N* = 3,72 *G* = 12,46 *L* = 10,95 *U* = 1,51

Bei normalen Salpetermischungen sind demnach unter gewöhnlichen Verhältnissen keine grossen Stickstoffverluste zu befürchten. Beachtenswerth ist aber die Herabsetzung der löslichen Phosphorsäure. Da diese Erscheinung des Zurückgehens der wasserlöslichen Phosphorsäure auch bei den bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrten Salpetersuperphosphat-Mischungen vorkommt, und zwar in höherem Maasse, so kann man das nur auf chemische, in der Mischung vor sich gegangene Veränderungen zurückführen, d. h. es muss durch Wechselwirkung der löslichen Phosphorsäure auf den Salpeter eine Zersetzung des letzteren, jedoch ohne Stickstoffverluste, stattgefunden haben. Wahrscheinlich ist der Salpeter auch in diesen bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrten Proben durch die freie Phosphorsäure theilweise zersetzt und die Salpetersäure nur der geringen Feuchtigkeitsverluste wegen in sehr verdünnter Lösung zurückbehalten worden. Durch die Bildung von phosphorsaurem Natrium bei der Zersetzung des Salpeters wurde die Menge der freien Phosphorsäure geringer und daher bei dem üblichen Digeriren des Salpetersuperphosphates mit Wasser ihre lösende Wirkung auf manche unlösliche saure Phosphate vermindert. — Darnach dürfen Salpetersuperphosphat-Mischungen nur mit schon gelagerten Superphosphaten vorgenommen werden. Bekanntlich entsteht bei der Bereitung der Superphosphate durch Zersetzen des Tricalciumphosphats mit Schwefelsäure zuerst freie Phosphorsäure, welche sich dann allmählich durch Zersetzung der noch vorhandenen Calciumtriphosphate in Calciummonophosphat umsetzt, und da gewöhnlich etwas mehr Schwefelsäure als die theoretisch verlangte Menge zugesetzt wird, so findet sich schliesslich immer im Superphosphate auch noch viel freie Phosphorsäure. Wenn man während dieser chemischen Vorgänge dem frischen Superphosphat Salpeter zusetzt und die Mischung dann in grösseren Haufen aufbewahrt, steigt natürlich die Temperatur im Innern derselben bedeutend und veranlasst die erwähnten Stickstoffverluste. Eine Aufbewahrung der Salpetersuperphosphate in Säcken auch während der heissen Sommermonate wäre (was Stickstoffverluste anbelangt) allerdings statthaft. In dem Falle jedoch, als durch weitere Versuche die Thatsache eine weitere Bestätigung findet, dass ein Zurückgehen der werthvollen löslichen Phosphorsäure in solchen Mischungen eintritt, besonders wenn sie längere Zeit aufbewahrt werden, ist von der Mengung von Superphosphat mit Salpeter jederzeit entschieden abzurathen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden nach A. Isbert und A. Stutzer[1]) 5 Grm. Rohphosphate mit Salzsäure oder Königswasser, in einem Halbliterkolben erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtrirt, 50 Kubikcentim. des Filtrats mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt. Der gelbe Niederschlag wird nach völligem Absitzen in der Wärme (bei 60

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 583.

bis 70° scheidet sich derselbe schon in 15 Minuten vollkommen aus) erkalten lassen und kann nun sofort filtrirt werden, indem man zunächst die überstehende Flüssigkeit durch's Filter giesst, den gelben Niederschlag mit Wasser wiederholt decantirt, denselben dann auf's Filter bringt und mit Wasser auswäscht. Die Menge des Waschwassers betrage ungefähr 0,25 Liter. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Wasser sammt Filter in eine Destillationsflasche (am besten eine Erlenmeyer'sche von 0,75 Liter Rauminhalt) gebracht und mit überschüssiger Natronlauge unter Vorlage von titrirter Schwefelsäure destillirt. — Das Verfahren wird empfohlen hauptsächlich für die Betriebscontrole in Düngerfabriken an Stelle der früher allgemein angewandten, aber längst als unzuverlässig erkannten Urantitrirmethode. Für diese Analysen liefert die Methode vollkommen befriedigende Resultate. Für Untersuchungen jedoch, wie sie von Versuchsstationen verlangt werden, bei denen absolute Genauigkeit nöthig ist und die Fehlergrenze höchstens nur 0,1 Proc. betragen darf, wird man nach wie vor der allerdings zeitraubenden, dagegen absolut sicheren gewichtsanalytischen Methode den Vorzug geben (vgl. S. 240). — Als Indicator beim Zurücktitriren der Schwefelsäure bei Stickstoffbestimmungen wird am besten ein selbst hergestelltes Corallin (Rosolsäure) benutzt. Mit dem Corallin des Handels werden nicht genügend scharfe Uebergänge beim Titriren erzielt. 100 Grm. krystallisirte Carbolsäure werden mit 50 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure und 60 Grm. krystallisirter Oxalsäure in einem Kolben auf der Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit stark gefärbt ist. Es sind hierzu ungefähr 15 Minuten erforderlich. Man verdünnt dann mit 0,25 Liter Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade, lässt erkalten und giesst die überstehende Flüssigkeit fort. In gleicher Weise wird noch zweimal das harzartige Corallin durch Erwärmen mit Wasser gereinigt und schliesslich in einer reichlichen Menge Alkohol gelöst.

Phosphorsäurebestimmung. G. Linnossier[1]) säuert die Lösung eines Phosphates mit Salpetersäure, welche weder Chlor noch Schwefelsäure enthalten darf, an, erhitzt in einer Porzellanschale beinahe zum Sieden und fällt die Phosphorsäure mit überschüssigem Wismuthnitrat. Das Wismuthphosphat setzt sich sehr rasch ab; man giesst durch ein Filter, auf welches man nur möglichst wenig vom Niederschlage gelangen lässt, und wäscht diesen selbst durch Decantiren völlig aus. Das Filter übergiesst man mit Schwefelwasserstoffwasser, ebenso erwärmt man damit wiederholt den Niederschlag in der Schale und giesst durch das nämliche Filter, auf dem schliesslich alles entstandene Schwefelwismuth gesammelt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat wird durch Kochen der Schwefelwasserstoff vertrieben, und darin unmittelbar die Phosphorsäure mittels Zehntelnormal-Natronlauge titrirt. Dazu ist jedoch ein geeigneter Indicator zu wählen, wie Orange III von Poirrier. Dessen Farbenänderung ist jedoch in

1) Bull. soc. chim. 50 S. 353.

verdünnten Lösungen nicht scharf zu erkennen, so dass man sich beim Titriren zweckmässig eine Musterflüssigkeit hinstellt, welche die zu erreichende Färbung angibt. Phenolphtaleïn eignet sich nicht. Das Verfahren soll sehr genaue Ergebnisse liefern.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure ist nach A. Grete[1]) unter Zusatz von Leimlösung in 20 bis 30 Minuten ausführbar. Eine abgemessene Menge einer Phosphorsäure haltenden Lösung wird im Becherglase unter Anwendung von Methylorange neutralisirt, eine etwaige schwache Fällung mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder gelöst. Sodann fügt man ein der Phosphorsäurelösung etwa gleiches Volumen einer concentrirten Lösung von Ammonnitrat (75proc.), sowie ungefähr 1 Grm. Natriumsulfat nebst 1 Kubikcentim. der Leimlösung hinzu und erhitzt auf etwa 80 bis 90°. Die so zubereitete Flüssigkeit wird nun mit der Molybdatlösung unter häufigem Umschwenken direkt titrirt, bis die klare Flüssigkeit nach Zufügen eines Tropfens keine Fällung in Form einer dunklen Wolke mehr zeigt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten, Guano u. dgl. will J. Clark[2]) dieselbe mit Silbernitrat fällen und aus dem Silbergehalt des Niederschlages die Phosphorsäure berechnen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure fällt H. Tzschucke[3]) dieselbe als dreibasisch phosphorsauren Kalk. Man hat die salzsaure oder salpetersaure Lösung nur mit Ammoniak auszufällen, den Niederschlag abzufiltriren, zu glühen und zu wägen; das Gewicht gibt direkt den Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kalk, oder dasselbe mit 0,458 multiplicirt den Phosphorsäuregehalt. Bei eisen- und thonerdehaltigem Stoffe muss natürlich eine gesonderte Bestimmung des Sesquioxyd-Phosphats ausgeführt werden, das Gewicht desselben mit 0,53 multiplicirt wird vom Gewicht des Gesammtniederschlages durch Ammoniak abgezogen.

Zur Berechnung der Phosphorsäure aus dem Magnesiumpyrophosphat hat W. Mielcke[4]) Tabellen berechnet.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden nach K. Müller[5]) 10 Grm. Schlackenmehl in einem Halbliterkolben mit Alkohol angefeuchtet und dann mit 100 Kubikcentim. Salzsäure im Wasserbade $1^1/_2$ bis 2 Stunden erwärmt. Wenn nach dieser Zeit die Lösung erfolgt, wird zur Marke aufgefüllt, abfiltrirt und 50 Kubikcentim. des Filtrates mit 20 Kubikcentim. Citronensäurelösung (50 Grm. Citronensäure auf 100 Kubikcentim. Wasser) versetzt. Diese saure Flüssigkeit wird dann

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2762; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 591.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 311; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 368.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 384.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 288.
5) Repert. d. analyt. Chemie 1887 S. 686.

mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt; hierbei muss die Lösung völlig klar bleiben. Nach dem Erkalten werden 25 Kubikcentim. Magnesiamischung tropfenweise unter Umrühren zugegeben und das Rühren etwa 4 Minuten fortgesetzt. Dann erst wird $^1/_3$ Vol. Ammoniak zugesetzt und nach 2 Stunden abfiltrirt. (Vgl. S. 234.)

F. Seyfert[1]) empfiehlt folgende Abänderung: 50 Kubikcentim. der zu untersuchenden Phosphatlösung (z. B. 10 Grm. Thomasschlacke in 100 Kubikcentim. conc. Salzsäure auf 500 Kubikcentim. verdünnt, oder 20 Grm. Superphosphat in 1000 Kubikcentim. Wasser) werden mit 20 Kubikcentim. einer 50proc. Citronensäurelösung versetzt, dann werden 33 Kubikcentim. 10proc. Ammoniaks hinzugefügt. Man kühlt ab, fügt 25 Kubikcentim. der üblichen Magnesiamischung und schliesslich ein Drittel des Gesammtvolumens an 10proc. Ammoniak zu. Mit einer kurzgeschorenen Federfahne braucht man nur 20 bis 30 Mal in der Flüssigkeit herumzurühren, indem man die Feder hart an die Glaswand drückt, und sogleich fällt das phosphorsaure Ammon-Magnesium in äusserst feiner Vertheilung und ohne sich fest an die Glaswand zu setzen, vollständig aus. Der Unterschied gegen das Rühren mit Glasstab ist auffällig. Man kann z. B. das phosphorsaure Ammon-Magnesium 3 bis 4 Minuten lang in einer Lösung von Thomasschlacke mit Hülfe des Glasstabes ausgerührt haben, indem man dabei die Wand des Becherglases nicht berührte, und kann dann im Filtrate doch noch eine Trübung durch oben beschriebenes Rühren mit einer Federfahne hervorrufen. Nunmehr ist es auch ganz gleichgiltig für das Ergebniss, wann man nach dem Ausrühren filtrirt.

Die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure wird nach V. Dircks und F. Werenskiold[2]) in folgender Weise ausgeführt: 2,5 Grm. der Probe werden mit Wasser angerieben, auf dem Filter mit Wasser bis etwa 100 Kubikcentim. ausgewaschen, der Rückstand mit einem Theile der abgemessenen Citratlösung abgespritzt, mit 200 Kubikcentim. der Petermann'schen Citratlösung (neutrale Lösung von 1,09 spec. Gew. mit 50 Kubikcentim. Ammoniak von 0,91 spec. Gew. im Liter) eine Stunde lang auf 35 bis 40° erwärmt, Wasser und Citratlösung zu 250 Kubikcentim. aufgefüllt, von jeder 50 Kubikcentim. abgemessen und die Mischung mit Molybdänlösung gefällt.

Superphosphat. W. Mellon[3]) untersuchte 485 Düngerproben und bestimmte die freie Säure derselben, indem er (I) 10 Grm. der Probe in eine 500-Kubikcentim.-Flasche bringt, diese bis zur Marke mit Wasser füllt, einige Stunden lang unter Schütteln erwärmt und dann filtrirt, oder (II) 2 Grm. auf einem Filter mit kleinen Wassermengen fast vollständig auszieht, den Filterrückstand im Mörser zu einer Paste zerreibt und diese durch neue Wassermengen erschöpft. Als Mittel der

1) Chemikerztg. 1888 S. 1390.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 34 S. 425.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1887 S. 803.

Versuche ergab sich 8,54 Proc. freie Säure, als Phosphorsäure berechnet, der höchste Werth war 16,4 Proc., der kleinste 2,4 Proc. In der folgenden Tabelle sind einige der Resultate zusammengestellt.

	I		II	
	Freie Säure (H_3PO_4)	Lösl. Phosphate	Freie Säure (H_3PO_4)	Lösl. Phosphate
Knochen	3,72	26,52	4,42	26,31
Knochen-Asche	3,44	38,81	3,62	38,67
"	10,20	38,67	11,08	38,18
Mittel	5,79	34,67	6,37	34,39
Mineral. Superphosphate . .	7,84	24,82	8,02	25,27
" " . .	8,82	27,92	8,82	28,89
" " . .	8,82	27,64	8,72	29,10
" " . .	9,02	25,74	9,02	26,66
" " . .	12,64	32,34	12,74	32,78
" " . .	9,30	26,52	9,22	27,00
" " . .	6,86	18,91	6,94	19,42
" " . .	7,74	26,72	7,74	26,94
" " . .	9,32	20,94	10,98	21,27
" " . .	6,28	20,79	6,86	21,79
" " . .	9,22	25,55	9,22	25,87
" " . .	7,16	22,76	7,54	21,70
Mittel	8,58	25,06	8,82	25,56

Die durch Verfahren II erhaltenen Resultate sind im Allgemeinen höher wie die unter I zusammengestellten. Es ist dies besonders bei Düngerproben zu bemerken, welche aus schlecht zerkleinerten Rohstoffen hergestellt oder durch zu wenig Säure aufgeschlossen sind. Mit Rücksicht auf die löslichen Phosphate zeigen die Versuche, dass I etwas höhere Resultate bei Düngern gibt, welche kein Eisenoxyd enthalten, wie Knochenasche u. dgl., dagegen geringere Resultate bei mineralischen Superphosphaten, welche Eisenoxyd enthalten. Phosphorsaures Eisenoxyd ist nur in ziemlich conc. Säuren löslich. — Die freie Säure besteht grösstentheils aus Phosphorsäure, enthält aber auch kleine Mengen Kieselfluorwasserstoff, Fluorwasserstoff und Schwefelsäure. Die letztere wurde nur in schlechten Proben gefunden, welche viel freie Säure enthielten. Die flüchtigen Säuren, Kieselfluorwasserstoff u. dgl., welche bei der gewöhnlichen Düngeranalyse bis jetzt vernachlässigt sind, bestimmt Mellon, indem er einen Auszug der Probe im Platingefäss eindampft, den Rückstand in Wasser löst, der Lösung eine bekannte Menge einer titrirten Säure zusetzt und mit Alkali die Gesammtsäure als Phosphorsäure bestimmt. Einem zweiten Theil des Düngerauszuges wird Kaliumsulfat zugesetzt, welches natürlich vollkommen neutral sein muss, und nun in der eben beschriebenen Weise behandelt. Die Differenz der erhaltenen Werthe gibt die Phosphorsäure an, welche der in der Probe

befindlichen Kieselfluorwasserstoffsäure u. s. w. entspricht. 14 Proben enthielten im Mittel 2,30 Proc.

Das Ackerbauministerium der Vereinigten Staaten von Nordamerika veröffentlicht die für 1887/88 festgesetzten officiellen Untersuchungsverfahren bei Düngeranalysen [1]). — Bereitung der Probe: Die Probe soll gut gemischt und so genommen sein, dass derselben entnommene kleinere Theile der Ursubstanz genau entsprechen. — Bestimmung der Feuchtigkeit: Bei Kalisalzen, Salpeter und Ammoniumsulfat werden 1 bis 5 Grm. bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Der Gewichtsverlust ist die Feuchtigkeit. Bei allen übrigen hierher gehörenden Stoffen werden 2 Grm., oder falls der Gewichtsverlust zu gering ist, 5 Grm. im Wasserbade bei 100° getrocknet. — Wasserlösliche Phosphorsäure: 2 Grm. der Probe werden auf ein Filter gebracht und etwas Wasser darauf gegeben; das Wasser wird erneuert, sobald das erste durchgeflossen ist, und dies so oft wiederholt, bis der grösste Theil der Phosphorsäure ausgezogen ist. Wenn das Filtrat trübe ist, so wird demselben etwas Säure zugefügt. Man bringt nun die Probe aus dem Filter in einen Mörser und verarbeitet dieselbe, ohne sie weiter zu zerkleinern, zu einer gleichförmigen Masse, welche in das Filter zurückgebracht und so oft mit Wasser gewaschen wird, bis das Filtrat 250 Kubikcentim. beträgt. Nachdem die Waschwasser gemischt sind, wird in einem Theil derselben, welcher 0,3 bis 0,5 Grm. Substanz entspricht, die Phosphorsäure so bestimmt, wie dies weiter unten unter „Gesammtphosphorsäure“ beschrieben ist. — In Citronensäure unlösliche Phosphorsäure: Der Rückstand, welcher bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure verblieben ist, wird mit Wasser in eine 200-Kubikcentim.-Flasche gespült und 100 Kubikcentim. neutrale Ammoniumcitratlösung von 1,09 spec. Gew. zugefügt, die Flasche wird verschlossen und in ein Wasserbad von 65° gebracht. Das Wasserbad soll so eingerichtet sein, dass die Temperatur höchstens um 2° heruntergeht, wenn die kalte Flasche hineingestellt wird. Die Temperatur wird schnell wieder auf 65° erhöht, die Flasche zuweilen geschüttelt und nach Verlauf von 30 Minuten (von dem Augenblick an gerechnet, wo die Flasche in das Wasserbad eingesetzt ist) wird warm filtrirt, am besten mit der Pumpe, und mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur nachgewaschen. Das Filter und der Rückstand werden in einem Tiegel so lange erhitzt, bis die organische Substanz zerstört ist. Nach dem Erkalten wird die Asche mit 10 bis 15 Kubikcentim. conc. Salz- oder Salpetersäure übergossen und der Tiegel schwach erwärmt, bis das Phosphat gelöst ist, der Tiegelinhalt zu 200 Kubikcentim. verdünnt, nach dem Schütteln filtrirt. In einem Theil des Filtrates wird die Phosphorsäure bestimmt. Soll die in Citronensäure unlösliche Phosphorsäure in nicht sauren Stoffen bestimmt werden, so sind 2 Grm. derselben, ohne sie mit Wasser auszuziehen, direkt in der

1) Chemic. News 57 S. 17.

eben beschriebenen Weise zu behandeln. Enthalten die Stoffe viel organische Substanz (Knochen, Fische u. dgl.), so ist der im Ammoniumcitrat unlösliche Rückstand in einer der weiter unten beschriebenen Weisen zu behandeln. — Gesammtphosphorsäure: 2 Grm. der Probe werden in folgender Weise behandelt: 1) mit 5 Kubikcentim. Magnesiumnitrat zur Trockne verdampft, der Rückstand erhitzt und in Säure gelöst; 2) in 30 Kubikcentim. conc. Salpetersäure, der etwas conc. Salzsäure zugemischt ist, gelöst und 3) mit 30 Kubikcentim. conc. Salzsäure gemischt, erhitzt, werden nach und nach 0,5 Grm. gepulvertes Kaliumchlorat zugefügt. Die Mischungen, welche nach 1, 2 oder 3 erhalten sind, werden so lange schwach erhitzt, bis die Phosphate gelöst und die organische Substanz zerstört ist; man verdünnt nun zu 200 Kubikcentim., mischt und filtrirt durch ein trocknes Filter. 50 Kubikcentim. werden mit Ammoniak neutralisirt; ist Salzsäure als Lösungsmittel benutzt, so sind 15 Grm. Ammoniumnitrat zuzufügen. Zu der heissen Lösung sind für je 0,1 Grm. Phosphorsäure, P_2O_5, 50 Kubikcentim. Molybdänlösung zuzufügen, die Mischung wird eine Stunde bei 65° erwärmt, filtrirt, der Niederschlag mit Ammoniumnitratlösung gewaschen, dann mit Ammoniak und heissem Wasser gelöst, die Lösung auf etwa 100 Kubikcentim. gebracht. Nachdem dieselbe fast mit Salzsäure neutralisirt ist, werden 30 Kubikcentim. Magnesiamischung aus einer Bürette tropfenweise zugefügt. Die Lösung muss erkaltet sein und wird während des Eintropfens umgerührt. Nach 15 Minuten werden 30 Kubikcentim. Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,96) zugesetzt, das Ganze 2 Stunden lang stehen gelassen und filtrirt. Man wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniakwasser, erhitzt denselben 10 Minuten lang und wiegt. Zieht man von der Gesammtphosphorsäure die in Wasser lösliche und in Citronensäure unlösliche Phosphorsäure ab, so erhält man die in Citronensäure lösliche Phosphorsäure. — Die zu den Analysen nothwendigen Lösungen werden in folgenden Weisen bereitet: Ammoniumcitratlösung: 370 Grm. käufliche Citronensäure werden in 1500 Kubikcentim. Wasser gelöst; die Lösung wird durch kohlensaures Ammonium fast neutralisirt, erhitzt, abgekühlt, mit Ammoniak genau neutralisirt und zu 2 Liter aufgefüllt. (Die Neutralitätprüfung wird mit alkoholischer Corallinlösung ausgeführt.) Das spec. Gew. der Lösung soll bei 20° 1,09 betragen. — Molybdänlösung: 100 Grm. Molybdänsäure werden in 400 Grm. oder 407 Kubikcentim. Ammoniakwasser (spec. Gew. 0,96) gelöst, der Lösung 1500 Grm. oder 1250 Kubikcentim. Salpetersäure (spec. Gew. 1,20) zugefügt und das Gemisch einige Tage in der Wärme stehen gelassen. Man filtrirt von etwaigen Niederschlägen und hält die Lösung in geschlossenen Gefässen. Zur Herstellung der Ammoniumnitratlösung werden 200 Grm. des käuflichen Nitrats gelöst und die Lösung zu 2 Liter aufgefüllt. — Magnesiamischung: 22 Grm. geglühte Magnesia werden in verdünnter Salzsäure gelöst. Ein Ueberschuss der Säure ist zu vermeiden. Nachdem noch ein wenig geglühte Magnesia zugefügt ist, fällt man durch Kochen Eisen, Thonerde,

Phosphorsäure u. s. w., filtrirt, setzt der Lösung 280 Grm. Chlorammonium zu, dann 700 Kubikcentim. Ammoniakwasser (spec. Gew. 0,96) und so viel Wasser, dass das Volum 2 Liter ausmacht. Anstatt der Lösung der 22 Grm. Magnesia können auch 110 Grm. krystallisirtes Chlormagnesium ($MgCl_2 . 6H_2O$) angewandt werden. — Magnesianitratlösung: 320 Grm. entwässerte Magnesia werden in Salpetersäure gelöst, wobei ein Ueberschuss der Säure zu vermeiden ist. Man kocht die Lösung, nachdem etwas Magnesia zugefügt ist, filtrirt und füllt zu 2 Liter auf.

Zur Bestimmung des Kalis in Superphosphaten wird das von Gladding veränderte Lindo'sche Verfahren vorgeschrieben. 10 Grm. der Probe werden 10 Minuten mit 300 Kubikcentim. Wasser gekocht. Das Gemisch wird nach dem Erkalten mit Ammoniak im geringen Ueberschuss versetzt, zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt, geschüttelt und filtrirt. 50 Kubikcentim. des Filtrats (entspr. 1 Grm. Phosphat) werden, nachdem sie fast bis zur Trockne eingedampft sind, mit 1 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und vollkommen eingeengt. Der Rückstand wird so lange geglüht, bis er weiss ist. Ein Verlust an Kalium ist nicht zu befürchten, da dasselbe nur als Sulfat vorhanden ist. Der Glührückstand wird in heissem Wasser gelöst, dem einige Tropfen Salzsäure zugemischt sind. Man fügt 5 Kubikcentim. Chlornatriumlösung hinzu (20 Grm. NaCl zu 1 Liter), dann Platinlösung im Ueberschuss (4 Kubikcentim.) und verdampft die Mischung in bekannter Weise. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen und filtrirt. Das Waschen soll so lange fortgesetzt werden, bis die Filtrate farblos sind. Man lässt nun 10 Kubikcentim. Chlorammoniumlösung durch das Filter fliessen und wirft diese, da sie den grössten Theil der Unreinigkeiten aufgenommen haben, fort; neue 10 Kubikcentim. derselben Lösung lässt man darauf 5 bis 6 mal durch das Filter fliessen. Dieses wird dann mit reinem Alkohol vollkommen ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Platinlösung soll 1 Grm. Pt in 10 Kubikcentim. enthalten. — Bei Untersuchung von Chlorkalium ist ein 0,5 Grm. enthaltender Theil der Lösung mit 10 Kubikcentim. Platinlösung und einigen Tropfen Salzsäure einzudampfen, dann wie oben angegeben zu behandeln. — Bei Kaliumsulfat, Kainit u. dgl. versetzt man 0,5 Grm. Salz enthaltende Theile der Lösungen mit 0,25 Grm. Chlornatrium und einigen Tropfen Salzsäure, dann mit 15 Kubikcentim. Platinlösung und dampft ein. Das Waschen des Rückstandes mit Alkohol ist auch dann noch einige Zeit fortzusetzen, wenn das Filtrat farblos ist; nur so ist es möglich, die Doppelchloride von Platin und Natrium zu entfernen. Statt 10 Kubikcentim. Chlorammoniumlösung sind 25 Kubikcentim. anzuwenden. Die zweiten 25 Kubikcentim. hat man 6 mal durch das Filter laufen zu lassen, damit die Sulfate und Chloride in demselben gelöst werden. — Die Chlorammoniumlösung wird in folgender Weise bereitet: 100 Grm. NH_4Cl werden durch Schütteln in 500 Kubikcentim. Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man 5 bis 10 Grm. gepulvertes

Chlorkaliumplatinchlorid und schüttelt in Zwischenräumen von 6 bis 8 Stunden. Man filtrirt, nachdem die Mischung über Nacht gestanden hat. Der Rückstand kann zum Reinigen einer frischen Menge Chlorammonium benutzt werden. — Nach einem zweiten Verfahren zur Kaliumbestimmung werden 200 bis 300 Grm. der Probe in einem Mörser zerrieben, 10 Grm. darauf mit 200 Kubikcentim. Wasser 10 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten zu 1000 Kubikcentim. aufgefüllt und filtrirt. Ist das Kalium in organischen Verbindungen in der Probe enthalten, z. B. Tabakstengel, Baumwollsamenhülsen, so muss bei diesem Verfahren die organische Substanz zerstört werden. Zu diesem Zweck erhitzt man die Probe mit Schwefelsäure in einer Muffel. Beträgt der Kaligehalt 10 bis 15 Proc. (Kainit), so sind 50 Kubikcentim., bei 2 bis 3 Proc. jedoch 100 Kubikcentim. der Lösung zu verwenden. Dieselben werden zu 150 Kubikcentim. verdünnt, bis zu 100° erhitzt und mit Chlorbaryumlösung, Tropfen für Tropfen, unter beständigem Umrühren, im geringen Ueberschuss versetzt. Ohne zu filtriren, fügt man in gleicher Weise Baryumhydratlösung hinzu, erhitzt, filtrirt und wäscht, bis das Filtrat frei von Chlor ist. Das Filtrat wird mit 1 Kubikcentim. starkem Ammoniakwasser versetzt, und der Baryumüberschuss durch gesättigte Ammoniumcarbonatlösung ausgefällt. Man erhitzt, versetzt die Mischung mit 0,5 Grm. gepulverter Oxalsäure, oder dementsprechend mit 0,75 Grm. oxalsaurem Ammonium, filtrirt, wäscht aus, dampft das Filtrat in einem Platingefäss ein und erhitzt den Rückstand, indem der Tiegel mit der Zange über der freien Flamme gehalten wird, bis die flüchtigen Stoffe entfernt sind. Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgezogen, die Lösung durch ein kleines Filter gegeben und der unlösliche Theil mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen, so dass das Gesammtfiltrat etwa 30 Kubikcentim. beträgt. Zu diesem werden 2 Tropfen starker Salzsäure gesetzt und dann 5 bis 10 Kubikcentim. Platinlösung (10 Grm. $PtCl_4$ in 100 Kubikcentim. Wasser). Die Mischung wird im Wasserbade bis zur Syrupdicke eingeengt und mit Alkohol durch Abgiessen gewaschen. Der Rückstand wird in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt, noch weiter mit Alkohol, dann mit 5 Kubikcentim. Aether gewaschen, nun 30 Minuten bei 100° getrocknet und gewogen. Ist das Kaliumplatinchlorid nicht rein, so ist es nothwendig, dasselbe mit der beschriebenen Chlorammoniumlösung auszuziehen. Zur Umrechnung von $2KCl, PtCl_4$ in KCl oder K_2O sind die Factoren: 0,3056 und 0,19308 beibehalten. — Für die Bestimmung des Stickstoffes werden das Kupferoxydverfahren, das nach Kjeldahl und das Ruffle'sche vorgeschrieben [1]).

Düngerfabrikation. Nach W. Cohn [2]) ist, obgleich in Deutschland etwa 50 000 Tonnen Schlackenmehl hergestellt sein mögen, fast die ganze Produktion vergriffen. England liefert nicht nur rohe Schlacken, sondern auch die Einfuhr von englischen Schlackenmehlen ist bedeutend.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 183.
2) Chem. Industrie 1888 S. 429.

Doch haben die englischen Fabrikate einen geringeren Gehalt an Phosphorsäure, als die einheimischen, unter denen die Schlacken von Peine und Oberschlesien, sowie die von einzelnen westphälischen und rheinischen Hüttenwerken stammenden sehr hohe Gehalte nachweisen. Ob es bloss die wirklich conservative Gesinnung der Engländer ist, die das Schlackenmehl gegenüber den dort bewährten Superphosphaten und Knochenmehlen nicht recht aufkommen lässt? Gerade das vorwiegend feuchte Seeklima Englands und Schottlands müsste, wenn die Thomasschlacke alle die Vorzüge besitzt, die ihr von einzelnen deutschen Versuchsstationen, in erster Linie von der in Darmstadt, beigelegt werden, besonders günstig für die Verwendung und den Erfolg derselben sein. — Es sind zur Zerkleinerung der rohen Schlacken im letzten Jahre besonders dafür eigens construirte Kugelmühlen in Gebrauch gekommen, die sich besser, als die früher dazu verwandten Koller- und horizontalen Mahlgänge eignen sollen. — In Bezug auf die Fabrikation der seit lange bekannten Düngemittel ist nichts Neues zu berichten. Vielleicht nur, dass zu den Einfuhren von Knochenmehl, die bis jetzt aus Oesterreich, Russland, Frankreich und Amerika stattfanden, nun auch Knochenmehl aus Indien eingeführt wird und dass die russischen Einfuhren in neuerer Zeit nicht bloss aus den Ostseehäfen, sondern auch in ziemlicher Menge von Odessa aus stattfinden. — Dass schwefligsaures Calcium als Einstreumittel besser sei als Gyps, bestreitet Cohn, welcher auch dem Superphosphatgyps (S. 477) keine anderen Eigenschaften zuschreibt als entsprechenden Gemischen. — Als ein neues Düngemittel ist in diesem Jahre phosphorsaures Kali mit 30 Proc. Kali- und 40 Proc. Phosphorsäuregehalt in den Handel gebracht worden, das sich sehr gut bewährt haben soll. Da nach der Ansicht A. Mayer's die oft beobachteten ungünstigen Wirkungen der Kalisalze auf den grossen Gehalt derselben an Schwefelsäure oder Salzsäure beruhen soll, die im Pflanzenorganismus keine Verwendung haben, so würde diese Hypothese durch besonders günstige Wirkung des phosphorsauren Kali eine Unterstützung finden. Indessen hat trotzdem die Verwendung von Kalisalzen zugenommen. Wenn auch der Verbrauch der in den Stassfurter Fabriken gemischten Kalidüngemittel sehr zurückgegangen, so ist der Verbrauch von Rohsalzen, Kainit und Karnallit um so stärker gewesen. Besonders werden diese Salze in Verbindung mit Thomasphosphatmehl auf leichtem Boden verwendet. Während bis vor Kurzem der Kainit bevorzugt worden ist, hat in den letzten Jahren der Karnallit, obschon er nur $^3/_4$ der Kalimenge des Kainits enthält, jedoch um die Hälfte billiger ist, sich eines steigenden Verbrauchs zu erfreuen gehabt. Auch das schwefelsaure Ammoniak, welches in seinem Kampfe mit dem Chilisalpeter sich nur wenig der Unterstützung seitens der landwirthschaftlichen Versuchsstationen zu erfreuen hat, nimmt sowohl in der Produktion als Verbrauch zu. Die von dem Minister der Landwirthschaft angeordneten Versuche sind noch nicht abgeschlossen, aber schon jetzt lässt sich sagen, dass die Wirkung des Ammoniaksalzes mehr wie die jedes anderen Düngemittels

von der physikalischen und chemischen Beschaffenheit des Ackerbodens abhängig ist.

Durchschnittspreise der Düngemittel. Aus den Notirungen der betreffenden Preislisten berechnen sich (unter Nichtberücksichtigung der Preise für Waggonladungen nach Fühling's landw. Ztg. 1887) für Herbst 1887 die folgenden Mittelpreise im Gegensatz zu den Herbstpreisen im voraufgegangenen Jahre.

	1886	1887
1 Kilogrm. löslicher Phosphorsäure kostet in		
Superphosphaten bis zu 12 Proc. Phosphorsäure . .	80 Pf.	74 Pf.
Superphosphaten von 13 bis 20 Proc. Phosphorsäure	70 „	62 „
Superphosphaten von 40 bis 46 Proc. Phosphorsäure (Doppel-Superphosphate)	56 „	52 „
aufgeschlossenem Peruguano (wasserlöslich) . . .	73 „	75 „
1 Kilogrm. Phosphorsäure kostet im:		
Thomas-Phosphatmehl	22 „	24 „
Knochenmehl	55 „	52 „
rohen gemahlenen Peruguano	58 „	64 „
1 Kilogrm. Stickstoff kostet im:		
Chilisalpeter	155 „	148 „
schwefelsauren Ammoniak	155 „	145 „
Knochenmehl	138 „	112 „
aufgeschlossenen Peruguano	183 „	162 „
rohen Peruguano	145 „	137 „
1 Kilogrm. Kali kostet im:		
Chlorkalium	35 „	36 „
Kainit	35 „	38 „

Um über die Preiswürdigkeit eines Handelsdüngers ein Urtheil zu gewinnen, multiplicirt man den vom Fabrikanten garantirten Minimalgehalt des betreffenden Düngemittels an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali mit vorstehenden Mittelpreisen und vergleicht den so berechneten Werth mit dem geforderten Preise. Für ein Superphosphat von etwa 20 Proc. löslicher Phosphorsäure würde sich demnach ein Mittelwerth von 20 × 62 Pf. = 12,40 Mark für 100 Kilogrm. berechnen, und für eine Düngermischung z. B., in welcher ein Minimalgehalt von etwa 8 Proc. löslicher Phosphorsäure, 2 Proc. Stickstoff und 10 Proc. Kali garantirt ist, würde sich der folgende Werth für 100 Kilogrm. berechnen:

8 Kilogrm.	löslicher Phosphorsäure	je 62 Pf.	=	4,96 Mark
2 „	Stickstoff	„ 148 „	=	2,96 „
10 „	Kali	„ 36 „	=	3,60 „
		zusammen	=	11,52 Mark

Dazu bemerkt eine der bedeutendsten Düngerfabriken Nordwestdeutschlands [1]):

Wir haben hier wesentlich niedrigere Preise. 1 Kilogrm. lösliche Phosphorsäure kostete in Superphosphaten sowohl 1886 als 1887 frei Verbrauchsstelle

bis zu 12 Proc. etwa	54 Pf.
13 bis 20 Proc.	52 „
in Doppelsuperphosphat . .	48 „
im aufgeschlossenen Peru . .	66 „ (wenn für 1 Kilogrm.

Stickstoff 160 Pf. gerechnet wird).

Im Jahre 1877 waren die Preise für lösliche Phosphorsäure 70 bis 72 Pf. für 1 Kilogrm.

Der höhere Preis für phosphorsäureärmere Superphosphate ist bedingt durch die Fracht. Ab Fabrik sind die Preise für P_2O_5 gleich, für fernere Abnahme-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 93.

stationen erhöhen sich dieselben für das Gewicht gleichmässig, jedoch nicht für das Proc. P_2O_5.

Die Phosphorsäure im Thomasmehl wurde auch nie mit 22 oder 24 Pf. bezahlt. Im vorigen Jahre kostete dieselbe 15 Pf. ab Fabrik, d. h. die 100 Kilogrm. 18proc. Schlackenmehls kosteten ab Fabrik 2,70 Mark. Jetzt ist der Preis auf 3 Mark erhöht, also der Preis für 1 Kilogrm. P_2O_5 auf 17 Pf.

Sprengstoffe.

Zur Herstellung von Kohle, welche zur Sprengstofffabrikation verwendet werden soll, will H. Güttler (D. R. P. Nr. 42 470 u. 44 078) Holz, Torf, Stroh, Baumwolle, Hanf u. dgl. durch solche Gase verkohlen und auch kühlen, welche nicht darauf einwirken, z. B. Kohlensäure, sauerstofffreie Verbrennungsgase u. dgl. [1]).

Zur Herstellung von Schiesspulver wollen A. Brock und G. J. Mayer (Engl. P. 1887 Nr. 10 821) die Holzkohle durch Stärke, Dextrin u. dgl. ersetzen.

Zur Herstellung von Schiesspulver will M. Lamensdorf (D. R. P. Nr. 45 106 u. 45 719) die Kohle durch Ammoniumurat oder Harnsäure ersetzen. Beide, aus Guano u. dgl. hergestellt, sollen bei grösserer Wirkung weniger Rauch und Rückstand geben. Als Beispiel für ein vorzüglich kräftiges und haltbares Schiess- und Sprengpulver diene die Mischung, bestehend aus: 73 Th. Kaliumnitat mit 9 Th. Ammoniumurat, 9 Th. Schwefel und 9 Th. Militairpulverkohle. — Ferner ein sehr brisantes Pulver, bestehend aus: 70 Th. Kaliumchlorat und 30 Th. Ammoniumurat. — In gleicher Weise lässt sich das Ammoniumurat auch zur Herstellung von Sprengstoffen verwenden, so z. B.: Sprengstoff aus 75 Th. Nitroglycerin, 5 Th. Ammoniumurat und 20 Th. Kieselguhr, oder aus: 80 Th. Ammoniumnitrat, 14 Th. Ammoniumurat und 6 Th. Dinitrobenzol, welche, beide mittels der Sprengkapsel entzündet, sehr kräftige Wirkung äussern und durch ihre Unempfindlichkeit gegen Druck, Stoss und freie Entzündung grosse Sicherheit gewähren.

Die Untersuchung über Knallquecksilber von H. N. Warren [2]) ist ohne Bedeutung für die Technologie.

Um die Gelatinirung des Nitroglycerins bei jeder Temperatur ausführen zu können, bei welcher das Nitroglycerin noch flüssig bleibt, löst die Deutsche Sprengstoff-Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 42 452) bis zu 10 Proc. Pikrinsäure in Nitroglycerin auf, mischt dann feingemahlene Nitrocellulose von der Collodiumwollenstufe in einer Menge unter, welche der gewünschten Consistenz der Gelatine entspricht und befördert den Process der Gelatinirung durch zeitweiliges Durcharbeiten. Je nach Art der verwendeten Nitrocellulose vollzieht sich der Process in längerer oder kürzerer Zeit; bei einer reinen Tetra-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *191.
2) Chemic. News 57 S. 255.

nitrocellulose hat sich eine Behandlung von 2 Tagen als genügend erwiesen.

Zur Herstellung eines nitroglycerinhaltigen Sprengstoffes, Baelendynamit genannt, will J. M. Lewin (D. R. P. Nr. 42 893) eine besondere Nitrocellulose verwenden, welche dadurch hergestellt wird, dass gereinigte Baumwolle zunächst mit 5proc. Salzsäure, dann mit heisser Sodalösung gewaschen und nun mit einer 3proc. Schwefelsäure getränkt wird. Nun wird die Baumwolle in eine Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium gelegt, nach zwei Stunden herausgenommen, getrocknet, fein zerkleinert und mit einer kalten Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt. Es soll auf diese Weise reine Dinitrocellulose erhalten werden, während selbst die von Abel immer freie Cellulose enthalten soll. — Für ein Durchschnittsprodukt sollen verwendet werden: Dinitrocellulose 75 Th., Nitroglycerin 5 Th., Schiffspech oder Erdpech 6 Th., Harz 2 Th., Schwefel 5 Th. und Holzmehl oder Dextrin 7 Th. Die Dinitrocellulose wird zuerst in dem Nitroglycerin aufgelöst, letztere durch ein Wasserbad auf 60° gehalten. Es bildet sich dann eine gallertartige Masse, welcher man das Harz und den Schwefel, beide in Pulverform, zusetzt, indem man einige Minuten rührt. Darauf wird das Holzmehl oder Dextrin, unter fortdauernder Umrührung, hineingemischt. Schliesslich wird das Schiffspech oder Erdpech zugesetzt und die ganze Masse 20 bis 30 Minuten hindurch geknetet.

Darstellung von Sprengstoffen aus Melasse. A. Doutrelepont (*D. R. P. Nr. 45 857) versetzt 100 Th. Melasse mit 5 Th. Aether, 5 Th. Alkohol, 10 Th. gesättigter wässeriger Lösung von Schwefligsäure und 10 bis 15 Th. Glycerin. Dieses Gemisch wird in einen mit Dampfmantel versehenen, verbleiten eisernen Kessel gebracht, langsam auf 80 bis 90° erwärmt und bei geschlossenem Sicherheitsventil mehrere Stunden auf dieser Temperatur gehalten, worauf das Ganze bei 32 bis 34° B. eingedampft wird. Soll kein Glycerin benutzt werden, so versetzt man 100 Th. Melasse mit 5 Th. Schwefeläther, 20 Th. Alkohol, 15 Th. gesättigter wässeriger Lösung von Schwefligsäure, und behandelt dann diese Masse wie eben beschrieben. Anstatt des gewöhnlichen Aethylalkohols kann man in jedem Falle auch Alkohole aller Art, so Amylalkohol, verwenden. — Darauf stellt man eine Mischung aus Schwefelsäure von 66° B. und Salpetersäure von 48° B. in dem Verhältniss von 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure her, mit welcher Mischung die in beschriebener Weise vorbereiteten Zuckersäfte oder Melassen nitrirt werden. Zu diesem Zweck trägt man in 6 Th. des Säuregemisches langsam letzteres Produkt unter beständigem Umrühren ein; das sich sofort bildende Nitroprodukt sammelt sich an der Oberfläche; dasselbe wird in kaltes Wasser gebracht, nachher mit Sodalösung in warmem Wasser gewaschen und entsäuert. — Der so erhaltene ölartige Sprengstoff, „Petragit“ genannt, soll dreimal so kräftig wirken als Nitroglycerin.

Die Sprengstoffmischung zum sog. Roburit (J. 1887. 572) wollen L. Löwe u. Comp. (D. R. P. Nr. 43 866) dahin abändern, dass sie einige Procent Schwefel zusetzen, um die Heftigkeit der Explosion zu mässigen. Dieses soll am zweckmässigsten so bewirkt werden, dass man ihn mit den Chlornitroprodukten zusammenschmilzt, indem diese Stoffe fast alle mehr oder weniger Schwefel lösen und ihn dann beim Erstarren in homogener Form beigemischt enthalten. Wo das Zusammenschmelzen nicht angängig ist, setzt man den Schwefel in fein gepulvertem Zustande zu der Sprengstoffmischung. Die Chlornitroprodukte lassen sich ferner auch mit ausschliesslich nitrirten aromatischen Verbindungen, z. B. Nitrobenzol, Dinitrobenzol u. dgl., als Sprengstoffbestandtheile in Verbindung mit Sauerstoffträgern anwenden. Diese Verwendungsart bezieht sich indess nicht sowohl auf den chlorirten und nitrirten Steinkohlentheer selbst, als vielmehr besonders auf die Chlornitroverbindungen des Benzols und Phenols, der Kresole (Kresylsäure) und des Naphtalins. Z. B.

1,0 Th. Dinitrochlorphenol,
0,5 „ Nitrobenzol,
0,5 „ Dinitrobenzol,
2,0 „ Kalisalpeter,
2,5 „ Ammoniaksalpeter,
1,0 „ Pikrinsäure,
1,0 „ Trinitrochlornaphtalin,
2,5 „ Ammoniaksalpeter,
1,5 „ Kalisalpeter.

Zur Herstellung saurer plastischer Sprengstoffe benutzen M. Jeschek und J. Jaresch in Wien (D. R. P. Nr. 44 041) die Mono-, Bi-, Trinitroabkömmlinge von Benzol, Toluol, Xylol, Phenol, Naphtalin u. dgl., Bestandtheile des Theeröles gemischt mit Salpetersäure und Holzwolle, Strohfaser, Jute o. dgl. Sie lösen z. B. 3,33 Kilogrm. Nitroabkömmlinge vom leichten Theeröl in 6,67 Kilogrm. Salpetersäure von 1,53 spec. Gew. auf und setzen 4 Kilogrm. feine Holzwolle hinzu. Da 1 Aeq. Holzwolle 3 Aeq. Salpetersäure zur Nitrification braucht und 5 Aeq. der gebildeten Trinitrocellulose 9 Aeq. Salpetersäure zur vollständigen Oxydation benöthigen, so fügen sie noch 7,46 Kilogrm. Salpetersäure von 1,53 spec. Gew. hinzu. Das ganze Gemisch wird in mit Kühlvorrichtungen ausgestatteten, geschlossenen Gefässen aus Porzellan, Steingut, Glas, Eisen u. s. w. gut gemengt; die Holzwolle quillt auf, löst sich theilweise, und man erhält einen sauren plastischen Sprengstoff, der in luftdicht geschlossenen, innen paraffinirten Bleihülsen verwendet werden kann. — Oder man löst 4 Kilogrm. Binitrobenzol in 6 Kilogrm. Salpetersäure von 1,53 spec. Gew. auf, mengt hierin 2,8 Kilogrm. nitrirte feine Holzwolle und noch 1,06 Kilogrm. Salpetersäure von 1,53 spec. Gew., rührt das Gemisch in geschlossenen Gefässen aus Porzellan, Steingut, Glas, Eisen u. dergl. ohne Kühlvorrichtung, da hierbei keine Erwärmung stattfindet; man erhält einen sauren plasti-

schen Sprengstoff, der in luftdicht geschlossenen, innen paraffinirten Bleihülsen verwendet werden kann.

Pikrinsäure als Sprengstoff. Wird Pikrinsäure in nicht zu kleinen Mengen in einem offenen Gefässe einem mässigen Feuer ausgesetzt, so schmilzt sie, nach Berthelot[1]), und entwickelt Dämpfe, welche sich an der Luft entzünden und mit leuchtender Flamme verbrennen. Eine Explosion findet nicht statt. Giesst man die brennende Flüssigkeit auf eine abgekühlte Fläche, so erlischt die Flamme. Kleine Mengen Pikrinsäure lassen sich sogar ohne Zersetzung verflüchtigen. — Wird Pikrinsäure schnell erhitzt, so zersetzt sie sich unter Wärmeentwickelung. Erhitzt man jedoch eine Glasröhre, welche an einer Seite zugeschmolzen ist und einen Durchmesser von 25 bis 30 Millim. hat, bis zur Rothglut und wirft einige Milligrm. krystallisirte Pikrinsäure in die Röhre gegen den glühenden Boden, so findet eine starke Explosion unter Lichtentwickelung und Auftreten eines eigenthümlichen Geruches statt. Nur einige Kohlenstoffflöckchen waren als Rückstand wahrzunehmen. Die Glasröhre war vor dem Versuch mit Stickstoff gefüllt. (Vgl. J. 1887. 570.)

Zur Herstellung von Sprengstoffen empfiehlt E. Turpin (Engl. P. 1887 Nr. 10 655) Nitroamidoabkömmlinge des Benzols, Phenols und Naphtalins. Pikraminsäure, gemischt mit Kaliumnitrat, soll ein sehr gutes Schiesspulver geben. — Derselbe (Engl. P. 1887 Nr. 10 667) empfiehlt auch Chlorpikrin, Tetranitrochlornaphtalin, Joddinitrophenol, Bromdinitrophenol, Dinitrochlorphenol u. dgl.

Den Sprengstoff Emilit gewinnt E. Audouin durch Nitriren des bei 185 bis 250° siedenden, in Alkalien löslichen Steinkohlentheeröles, aus welchem das Phenol entfernt wurde.

Der Sprengstoff von L. Cornet und L. Yonck (Engl. P. 1888 Nr. 783) besteht aus Salpeter, Schwefel, Ferrocyankalium, Ammoniumpicrat und Sägemehl. — Dasselbe Gemisch empfiehlt G. Antheunis (Amer. P. Nr. 374 921).

L. G. Heusschen (Amer. P. Nr. 374 740) empfiehlt Gemische von Salpeter, Eisensulfat, Theeröl, Glycerin, Schwefel und Kohle.

Die Herstellung neuerer Sprengstoffe bespricht R. Ballabene[2]). Zur Herstellung von Nitroglycerin dienen grosse, mit Wasserstoff gelöthete Bleigefässe von 1 Meter Durchmesser und 1 Meter Höhe für die Verarbeitung einer Post von 100 Kilogrm. destillirtem Glycerin von 31° B., 450 Kilogrm. Schwefelsäure mit 98 Proc. Monohydrat und 250 Kilogrm. Salpetersäure von 1,501 spec. Gew., wobei aus 100 Glycerin 212 Nitroglycerin erfolgen. Der Apparat enthält 100 Meter Kühlschlangen von 35 Millim. Querschnitt und ist mit einem Deckel geschlossen, durch dessen Glasfenster man den Verlauf der chemischen Reaction beobachten kann. Die entstehenden Dämpfe ent-

1) Compt. rend. 105 S. 1159.
2) Glückauf 1888 Nr. 78.

weichen durch einen Gasabzug ins Freie. Die Ballabene'sche Rührung mit Pressluft mündet am Boden des Gefässes und erhält die Flüssigkeit in fortwährender stürmischer Bewegung, während das Glycerin durch ein Rohr einfliesst. Die Operationstemperatur ist 30° und dient zur Kühlung gewöhnliches Brunnenwasser bei 30 Minuten Arbeitsdauer für 100 Kilogrm. Glycerin. Seltener arbeitet man mit Posten von 200 Kilogrm. in Deutschland, dagegen in Amerika mit solchen bis zu 2000 Kilogrm. in grossen ovalen offenen Kesseln, in denen sich auf einer Welle ein Rad mit 8 Schaufeln an dem Umfange befindet, welche das einfliessende Glycerin bei ihrer Umdrehung unter das Säuregemisch drücken. Die Luftrührung gestattet die Anwendung von auf 34° erwärmtem Glycerin, welches vermöge seiner Dünnflüssigkeit sich leichter mit den Säuren mischt, wodurch Zersetzungen im Apparate nicht mehr vorkommen, wozu auch die Reinheit des Glycerins und der Säuren beiträgt. — Früher geschah die Trennung des Nitroglycerins von den Säuren auf indirektem Wege durch Einlaufenlassen der ganzen Masse in einen Bottich mit Wasser, wobei aber die Säuren verloren gingen. Die in der Fabrik Krümmel an der Elbe bei Hamburg versuchte direkte Scheidung endigte mit einer gewaltigen Explosion, wahrscheinlich durch Anschlagen des Gusseisenkessels, und wurde diese Art der Scheidung von der deutschen Regierung verboten, von Ballabene aber 1872 in der Fabrik zu Zamky und sodann zu Krümmel mit vollkommeneren Apparaten (Separatoren) wieder eingerichtet, welche seit 1875 sich allgemein in den Fabriken befinden. Dieses sind grosse viereckige trichterförmige Bleigefässe mit Glasfenster an der einen Seite und mit Glasdeckel versehen. Ein Glasfuss mit Abflusshähnen dient zum Ablassen der Säuren und des Nitroglycerins und ermöglicht die scharfe Trennung beider, da die Trennungsschicht deutlich sichtbar ist. Auf diese Weise werden 97 Proc. der theoretischen Menge der rückerhältigen Säuren wiedergewonnen. Die bei 25° stattfindende Trennung dauert etwa 1 Stunde. Nach der im sog. Apparatschuppen stattfindenden Trennung fliesst das saure Nitroglycerin in den Filtrirschuppen; die noch immer Spuren von Nitroglycerin enthaltenden Säuren gelangen in die Nachscheidung. Die Reinigung des Nitroglycerins geschieht durch Einfliessenlassen in kaltes, durch Luftrührung bewegtes Wasser in einem Bleibottich, nach 2- bis 3maligem Wasserwechsel durch Anwendung von heissem Waschwasser, vollständiges Neutralisiren mit Soda und Filtriren. In der Nachscheidung werden durch tagelanges Stehenlassen der Säuren die letzten Spuren Nitroglycerin beseitigt und wird zur Wiedergewinnung zunächst der Salpetersäure ein Denitrificator angewandt, ein 4 Meter hoher, mit säurefestem Gestein ausgekleideter Cylinder, in welchem über Bimssteine oder Koks die Säure herabströmt entgegen eingeführter Luft und Wasserdampf, durch welche sich die Säuren in Salpetersäure von etwa 36° B. und Schwefelsäure von 56° B. spalten und als Abfallprodukte verkauft werden. Behufs noch rationellerer Verwendung der Säuren werden

dieselben nach Verlassen der Nachscheidung einer Reinigungsmethode unterworfen und ihr Stickstoffgehalt durch Zusatz von Salpetersäure auf ein gewünschtes Maass erhöht, so dass sie zur Fabrikation von Nitrocellulose u. s. w. verwandt werden können. Die erfolgenden Abfallsäuren dienen zur Darstellung von 48° B. Salpetersäure aus Chilisalpeter, bei welcher Gelegenheit ihr Stickstoffgehalt in für die Nitroglycerinerzeugung geeigneter Form wiedergewonnen wird. — Zur Verwendung lässt man das Nitroglycerin von porösen Stoffen aufsaugen und je nach der Natur derselben unterscheidet man: — 1) Sprengstoffe mit inactivem Aufsaugestoffe. Hierher gehören u. a. Kieselguhrdynamit mit 25 Proc. Kieselguhr und 75 Proc. Nitroglycerin; Lithofracteur von Krebs, Kieselguhrdynamit mit Zusatz von Schwarzpulver; Lithofracteur und Dualin von Dittmar, mit Sägespänen als Aufsaugestoff und Salpeterzusatz; Carbodynamit. Eine grosse Anzahl neuer Sprengpräparate ist durch Zusatz von salpeter- und chlorsauren Salzen, Schwefel, Schwefelmetallen, organischen Stoffen u. s. w. zu Mischungen entstanden, welche die Wirkung des Nitroglycerins mässigen sollen. — 2) Sprengstoffe mit activem Aufsaugestoff. Bei denselben erscheint Nitroglycerin mit Nitrocellulosen gemischt und sind derartige Präparate u. a.: *a*) Sprenggelatine, dadurch hergestellt, dass man Nitroglycerin in Kupferpfannen auf 60° erwärmt, mit den Händen Nitrocellulose bis zur Entstehung einer zähen Masse einmengt, die Masse 3 bis 6 Stunden in den Pfannen liegen lässt, unter denen öfters das Wasser von 90 bis 97° gewechselt wird, bis die Masse ein vollständig durchscheinendes Ansehen erhält, und sie dann noch 2 bis 3 Tage in einem auf 50° erwärmten Raume aufbewahrt wird. Diese Fabrikationsmethode ist zwar einfach, aber auch äusserst ungemüthlich und die Fabrikation der Nitrocellulose ziemlich schwierig. Ein grosser Uebelstand bleibt, dass die Sprenggelatine geneigt ist, nach kürzerer oder längerer Lagerung Nitroglycerin austreten zu lassen und an Brisanz zu verlieren (z. B. schon nach 8tägiger Lagerung), welche sich allerdings wieder durch Erwärmen der Sprenggelatine auf 50° erhöhen lässt, aber nie auf die ursprüngliche Stärke. Bei anhaltendem Erhitzen auf 70° bläht sie sich schwammförmig auf und zersetzt sich unter Ausstossen von rothen Dämpfen allmählich, wenn sie sich nicht vorher entzündet und verbrennt, was u. A. eintritt, wenn man sie in Blechkästen im Sommer in die Sonne stellt. Lediglich durch das Austreten von Nitroglycerin aus der Masse sind in Magazinen und beim Transport dieses Sprengstoffes Explosionen vorgekommen (Homberg, Ramsbeck, Langen, Massanah). Es hat sich deshalb die Sprenggelatine als Sprengstoff nur theilweise eingebürgert. — *b*) Gelatinedynamit. Dasselbe fabricirt man aus Nitroglycerin mit 3 Proc. Nitrocellulose, welche mit 33 Proc. Wasser verarbeitet wird, indem man unter Kupferpfannen Wasser von 97° fliessen lässt und, wenn sich das Nitroglycerin in ersteren auf 50 bis 60° erwärmt hat, die Nitrocellulose mit den Händen einmischt. Nach einstündiger Erwärmung entsteht eine syrup-

artige Masse, in die man Salpeterpulver einmengt, welche theilweise noch saugende Eigenschaft besitzt, da sonst das Nitroglycerin zu stark austreten würde. Mittels einer Art Wurstmaschine mit treibender Schnecke werden die Gelatinedynamite patronirt. Dieselben zeigen die übeln Eigenschaften der Sprenggelatine weniger. — *c*) Meganit, ebenfalls aus Nitroglycerin und Nitrocellulose bestehend, mit vollständig zu Kohlensäure verbrennenden Salpetermischungen behufs Abstufung der Kraft. In der Dosirung zwischen Sprengstoff und Salpeterpulvern sind die Meganite höherwerthig, als die Gelatinedynamite gleicher Numerirung. Das Präparat wird hergestellt durch Einbringen der Zusatzpulver und trockner Nitrocellulose in kaltes Nitroglycerin mit der Hand und durch Sieben über Messingsiebe, wodurch die Gefahr der Erhitzung umgangen, ein vollständig gleichartiges Gemenge erhalten wird und es nicht erforderlich ist, 1 Proc. Wasser mit der Nitrocellulose in die fertige Waare zu mischen. Das Präparat gelatinirt nicht, erhärtet deshalb nicht und explodirt jeder Zeit mit demselben Erfolg, gefriert auch im Winter äusserst selten, da es sein Nitroglycerin in viel Nitrocellulose aufgesaugt enthält und diese ein schlechter Wärmeleiter ist. Die Patronirung geschieht mittels Handarbeit.

Ueber einige neuere Sprengstoffe werden Mittheilungen gemacht[1]). Explosif Favier bildet 25 Millim. dicke Patronen aus einem gepressten Cylinder von 5 Millim. Wandstärke und einem Kerne. Letzterer besteht aus 8 Proc. Mononitronaphtalin und 92 Proc. Ammoniumnitrat. Entfernt man von dem gepressten Cylinder vorsichtig dessen inneren und äusseren Paraffinüberzug, so findet man in demselben fast die gleiche Zusammensetzung. Lässt man dagegen den Ueberzug darauf und untersucht den Cylinder als ein einheitliches Ganze, so findet man bei der Analyse:

7,77 Proc.	bez.	6,86 Proc.	Mononitronaphtalin,
4,04		4,41	Paraffin (Schmelzpunkt 56° C.),
88,01		88,09	salpetersaures Ammoniak,
0,22		0,34	in Wasser und Aether Unlösliches.

Der Aetherauszug wurde verdunstet, das Paraffin von Nitronaphtalin getrennt durch kalten Alkohol. In einem besonderen Versuche wurde ermittelt, wie viel Paraffin sich in der zur Trennung angewandten Alkoholmenge löst, diese dem direkt gewonnenen Paraffin zuaddirt. Das Unlösliche, aus Eisenoxyd und organischer Substanz bestehend, sind Unreinigkeiten, welche dem salpetersauren Ammoniak beigemengt waren. Es hat den Anschein, als sei zu dessen Darstellung ein Ammoniak benutzt worden, wie es durch trockne Destillation von thierischen stickstoffhaltigen Körpern erhalten wird. — 1 Mol. Nitronaphtalin $C_{10}H_7NO_2$ gebraucht, um bei der Explosion in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zu zerfallen, theoretisch 21,5 Mol. Ammoniumnitrat. Auf 9,14 Proc. Mononitronaphtalin wären deshalb 90,86 Proc. Ammoniumnitrat zu nehmen.

1) Chem. Industrie 1888 S. 241 u. 351.

Es hat sich aber in der Praxis herausgestellt, dass man einen nicht unerheblichen Ueberschuss von Sauerstoffträgern nehmen muss, um einen demselben beigemengten organischen Stoff bei der Explosion vollständig zu verbrennen. Dieser Thatsache trägt Favier Rechnung bei der Zusammensetzung des inneren Kerns. — Um aber bei dem Cylinder die in der Analyse gefundenen 6,86 Proc. Nitronaphtalin und die 4,41 Proc. Paraffin, die Zusammensetzung desselben mit 85 Proc. Kohlenstoff und 15 Proc. Wasserstoff angenommen, vollständig zu oxydiren, müssten ihnen 144,62 Proc. Ammoniumnitrat hinzugefügt werden, wenn der Kohlenstoff nur zu Kohlenoxyd verbrennen soll, dann 87,93 Proc. Ammoniumnitrat. Da 88,09 Proc. davon in dem gepressten Cylinder vorhanden sind, so kann dieser bei der Explosion nur Kohlenoxyd anstatt Kohlensäure liefern. Berücksichtigt man ferner, dass bei der Explosion noch etwa 6 Proc. Paraffin und Papier, von der Einhüllung des Sprengstoffs herrühend, zu vergasen sind, so kann man ruhig behaupten, dass der Favier'sche Sprengstoff bei der Explosion gar keine Kohlensäure, aber sehr reichliche Mengen von Kohlenoxyd liefert. Solche Sprengstoffe sind aber unter Tage gar nicht zu gebrauchen; es sei daran erinnert, dass aus diesem Grunde die comprimirte Schiessbaumwolle nie Eingang zum Sprengen im Bergwerksbetriebe fand. — Der Favier'sche Sprengstoff in seiner heutigen Zusammensetzung dürfte deshalb wohl nicht allzulange auf dem Markte erscheinen. — Vom Sicherheitsstandpunkte lässt sich gegen ihn kaum etwas einwenden; der Kern und der gepresste Cylinder sind nur sehr schwer zum Brennen zu bringen, gegen Schlag und Stoss ist er noch unempfindlicher als die in Deutschland bekannten Sprengstoffe Roburit und Securit. Um ihn vollständig zur Explosion zu bringen, sind Sprengkapseln von 2 Grm. Knallsalz nothwendig, da diese aber ungefähr 6mal so theuer sind, als die Sprengkapseln, welche man zur Explosion des Dynamits gebraucht, so dürfte der Kostenpunkt der Entzündung schwer bei seiner Anwendung über Tage in's Gewicht fallen. — Die Sprengwirkung des Explosif Favier wird mehr eine schiebende, wenig brisante sein, sie dürfte die des Minenpulvers vielleicht um das Doppelte übersteigen; den Nitroglycerinpräparaten wird es keine Concurrenz machen [1]).

Flameless Powder [2]) besteht wesentlich aus Schiessbaumwolle mit Oxalsäure und Oxalaten. Die Schöneweg'schen Patentanmeldungen

1) Die Favier'sche Gesellschaft in Brüssel ist mit einem Capital von 10 Millionen Frcs. gegründet, Favier hat für sein Patent 10000 Aktien je 500 Frcs., also die Hälfte des Aktiencapitals, in voll eingezahlten Aktien erhalten, auf die übrigen Aktien sind bis jetzt nur 10 Proc. eingezahlt.

2) Zu Anfang dieses Jahres wurde „The flameless Explosives Company Limited" in London mit einem Capitale von 150000 Pfd. Sterl. gegründet. Der Erfinder des Flameless Powder, Hermann Schöneweg in Dudweiler bei Saarbrücken, erhielt für seine Patente in Grossbritannien, den englischen Colonien, Indien und den britischen Protectoraten 105000 Pfd. Sterl., wovon 55000 Pfd. Sterl. in Cassa und 50000 Pfd. Sterl. in Cassa oder in voll eingezahlten Aktien der Flameless Explosives Co. nach Wahl der Direktoren zahlbar waren.

sind in Deutschland abgelehnt (J. 1887. 574). — Der Sprengstoff von Sjöberg (J. 1887. 574), Romit genannt, ist wegen seines Gehaltes an Kaliumchlorat gefährlich[1]. — Die sogen. Carbo-Dynamite von Borland (J. 1887. 575), Gemische von Nitroglycerin und Korkkohle bieten keinen Vortheil. Es ist zweifellos, dass ein $85^{5}/_{7}$ Proc. Nitroglycerin enthaltendes Holzkohlendynamit sich nicht anders in dieser Beziehung verhält, als ein 85 bis 86 Proc. Nitroglycerin enthaltendes Korkkohlendynamit. Wenn dagegen über die Versuche bei Treherbert berichtet wird, dass ein Schuss von 0,5 Kilogrm. Kieselguhrdynamit sehr schlechte, giftige Gase erzeugt habe, während bei 0,5 Kilogrm. Carbo-Dynamit dagegen keine solchen auftraten, so kann man überzeugt sein, dass dabei Täuschung mit untergelaufen ist. Ebenso wenig wie man es bisher gewagt hat, Holzkohlendynamite in Bergwerken zu verwenden, ebenso wenig dürfte das Carbo-Dynamit dort eingeführt werden. — Der Erfinder berichtet dann weiter, dass man dem Carbo-Dynamite ein Viertel seines Gewichtes an Wasser beimengen könne und es dadurch absolut unentzündlich werde, aber in diesem Zustande genügend starke Zündkapseln zur Explosion gebrauche. Ganz dasselbe ist den Fabrikanten des Holzkohlendynamits längst bekannt gewesen. Da man aber nicht weiss, wieviel von dem Wasser nach längerer Lagerung aus den Patronen verdunstet ist, so kann man nie wissen, wie stark der Sprengstoff ist, den man in Händen hat, was er leistet, und aus diesem Grunde, ganz abgesehen von seinen Kohlenoxydexplosionsgasen, dürfte er kaum je Verwendung finden. — Schliesslich erzeugt Borland auch noch Dynamit, zusammengesetzt wie folgt:

75	Th.	Nitroglycerin,
3	„	Korkkohle,
2	„	Soda,
20	„	Kieselguhr;

auch kann die Guhr mit ihrem gleichen Gewichte Wasser angefeuchtet werden. — Ein dem obigen Dynamite ganz ähnliches Präparat — der Unterschied zwischen Borland's Dynamit bestand nur in der Art der zur Verwendung kommenden Kohle — wurde früher in grossen Mengen von Deutschland nach Belgien unter dem Namen Lithofracteur ausgeführt. Dass solchen Dynamiten durch Wasser das Nitroglycerin nicht entzogen werden kann, war in Deutschland bekannt. Derartige

1) Sjöberg hatte sich zur Verwerthung seiner „Erfindung" mit einem Banquier aus Stockholm in Verbindung gesetzt. Ein Deutscher hatte von der Anpreisung des neuen Sprengstoffes in Schweden gehört und veranlasste Sjöberg mit seinem Capitalisten und seinem Sprengstoffe nach Deutschland zu kommen, um Experimente vorzuführen. Aus letzteren wurde jedoch nichts, denn während der Eisenbahnfahrt fing eine Partie des zu den Versuchen bestimmten Romits an sich zu zersetzen, zu brennen, so dass Sjöberg Mühe hatte, sie aus dem Fenster des Coupé's zu werfen; die übrig gebliebene Partie bewahrte man in einem Koffer in einem Hotel auf und als die Begleiter desselben nach einem kurzen Spaziergange ins Hotel zurückkehrten, waren Romit und Koffer in Flammen aufgegangen und der Fussboden angebrannt.

Mischungen mit Wasser sind in Deutschland indess nicht fabricirt worden, die Gründe waren dieselben, wie bei dem Korkkohlenwasserdynamit angegebenen. — Borland findet die Zumischung von Wasser zum Korkkohlen-Kieselguhrdynamit sehr wichtig, er empfiehlt derartige Präparate auch für Sprengungen in Schlagwettergruben. Für Gesteinsprengungen mögen sie anwendbar sein, in der Kohle wirken sie dagegen viel zu brisant, sie zerschmettern die Kohle und leisten nichts.

Sprengstoffuntersuchung. M. Georgi[1]) untersuchte die Sprenggase verschiedener in Bleicylindern unter Wasser zur Explosion gebrachten Sprengstoffe:

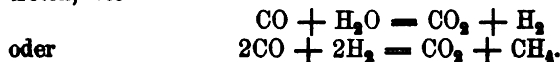
Sprengstoff	Zündhut Stärke	Gehalt des Gases an CO_2	CO	O	H	N
Guhrdynamit von Freiberg . .	2fach	27,8	19,4	0,3	3,3	49,2
" " " . .	3fach	38,9	3,2	0,2	2,6	55,1
" " " . .	4fach	29,5	14,3	0,8	4,7	50,7
Gelatinedynamit von Hamburg .	1fach	35,8	14,0	—	3,9	46,3
" " " .	2fach	34,5	13,7	—	3,1	48,7
" " " .	3fach	33,8	11,1	—	2,0	53,1
" " " .	4fach	38,8	11,9	—	3,3	46,0
Kornpulver von Forchheim . .	—	21,2	28,6	2,1	1,3	46,8
" " " . .	—	21,4	28,3	2,0	1,5	46,8

Das Kohlenoxyd fehlt somit in keinem Sprenggase, ist jedoch in den Pulvergasen nach wesentlich höherem Verhältnisse vorhanden, als in den Dynamitgasen. Es ist somit jedenfalls nicht gestattet, die den Gasen von Dynamit gegenüber denen von Pulver nachgesagte Giftigkeit auf das Kohlenoxyd zu schieben. — Trotzdem dass auch bei diesen Analysen kein Nitroglycerin in den Sprenggasen gefunden wurde, wird näher auf die Giftigkeit der Sprenggase von Sprengölpräparaten eingegangen. Handelt es sich doch um eine Thatsache, von welcher Alle, welche praktisch mit Sprengarbeiten in geschlossenen Räumen zu thun haben, so überzeugt sind, dass es schwer halten dürfte, gegen diese Ueberzeugung anzukämpfen. In welcher Weise sich die Wirkung der Giftigkeit auf den menschlichen Organismus äussert, ist stattsam bekannt, aber gerade diese Aeusserungen (Schwindel, Erbrechen, Kopfschmerz) sind es auch, welche dafür sprechen, dass thatsächlich eine Vergiftung vorliegt. Da nun aber Nitroglycerin unbestritten selbst giftig ist und überdies genau dieselben Wirkungen auf den menschlichen Organismus ausübt, so muss man sich dem Glauben fügen, dass davon bei der Explosion doch ein kleiner Theil ohne Zerlegung nur zerstäubt wird. Allerdings wird dieser Sprengstoffstaub nur ganz kurze Zeit unzersetzt bleiben, vielmehr in dieser feinsten Zertheilung rasch von selbst und ohne Explosion zerfallen. Hierin dürfte es liegen, dass der Gesteinsheuer vor Allem die warmen Gase fürchtet, und dass andererseits Sprenggasanalysen, da sie nicht unmittelbar nach der Probenahme erfolgten, niemals einen Gehalt an Nitroglycerin nachzuweisen vermochten. Verf. sucht hierin auch den Grund dafür, dass die Analyse von ihm ziemlich gleichzeitig gefasster Spreng-

1) Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. Sachsens 1887 Bd. 1 S. 16.

gasproben sehr oft nicht übereinstimmte, weil das zerstäubte Sprengöl sich den übrigen Gasen nicht gleichzeitig beimischte, so dass die ersten Entnahmen anders ausfallen konnten, als die späteren. Man wird aber zu diesem Glauben auch weiter bestimmt durch den Umstand, dass andere Nitroverbindungen, welche an und für sich nicht giftig sind, auch keine giftigen Gase geben, selbst dann nicht, wenn sie mit zu schwachen Knallhütchen entzündet werden. Man hat dies z. B. beobachtet bei Roburit, dessen Nitroverbindung, in der Hauptsache das bittere Amidobinitrobenzol, durchaus nicht giftig ist, höchstens abführend wirkt. Es waren nämlich bei von Georgi vorgenommenen Versuchen einige Bohrlöcher irrthümlich mit gewöhnlichen Dynamitzündhütchen weggethan worden. Der Rauch war dick, schmeckte sehr bitter, aber er war ohne jegliche Nachwirkungen. Um so unbedenklicher kann man bei vollkommener Zündung mit Grammknallhütchen unmittelbar nach dem Schlusse in den warmen Rauch gehen; man wird keine Spur von Kopfschmerz oder sonst eine Vergiftungserscheinung bemerken, obgleich man auch dann meist einen schwach bitteren Geschmack hat, zum Beweise dafür, dass doch noch Spuren unzersetzten Amidobinitrobenzols in der Luft sich befinden. — Man könnte es darnach für wahrscheinlich halten, dass schwächere Zündhütchen weniger Kohlenoxyd gäben als stärkere, Guhrdynamit mehr als Gelatinedynamit. Indess fügt sich die zweite Analyse dieser Folgerung nicht, wie dieselbe überhaupt aus unbekanntem Grunde auch durch ihren hohen Sprengerfolg von den anderen Proben sich abhebt und so allerdings beweist, wie die Zusammensetzung der Sprenggase und der Sprengerfolg in innigem Zusammenhang stehen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass durch Anwendung noch stärkerer Zündhütchen doch günstigere und gleichmässigere Erfolge erzielt werden dürften. — Der Gehalt an Kohlensäure wird in Folge der Absorption durch Sperrwasser etwas zu gering sein. Das vollkommene Fehlen des Sauerstoffs, wenigstens in einigen Analysen von Gelatinedynamit, weist für dieses darauf hin, dass er in Sprenggas nicht vorhanden ist. Merkwürdig ist der in allen Dynamitgasen nahezu gleichmässig vorhandene Gehalt an Wasserstoff.

Sprengstoffwirkung. Nach Sarrau und Vieille[1]) ist es für die Wirkung der Sprengstoffe wesentlich, ob Nebenreactionen auftreten, wie

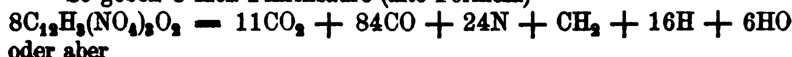


$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

oder

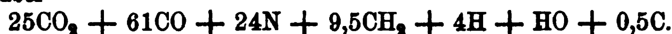
$$2CO + 2H_2 = CO_2 + CH_4.$$

So geben 8 Mol. Pikrinsäure (alte Formeln)



$$8C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 = 11CO_2 + 84CO + 24N + CH_2 + 16H + 6HO$$

oder aber



$$25CO_2 + 61CO + 24N + 9{,}5CH_2 + 4H + HO + 0{,}5C.$$

Gelatinedyamit Nr. 1 von Nobel hatte nach v. Vessel[2]) folgende Zusammensetzung:

1) Compt. rend. 105 S. 1222.
2) Mittheil. über Gegenst. des Artill.- u. Genie-Wesens 1887 S. 565.

Nitroglycerin	64,41
Collodiumwolle	2,37
Natronsalpeter	24,74
Holzmehl	7,63
Soda	0,47
Thon	0,38

Rhexit Nr. 1 von der Fabrik Borkenstein & Cp. in St. Lamprecht:

Nitroglycerin	61,4 Proc.
Nitroholzzeug	9,1
Holzmoder	12,9
Kalisalpeter	16,6

Zur Herstellung von Zündschnüren wird nach A. Nobel (D. R. P. Nr. 45 712) in Nitroglycerin, welches mit etwa einem Sechstel seines Gewichtes Kampher versetzt ist, so viel Nitrocellulose, namentlich nitrirte Cellulose der Baumwolle, gelöst, dass eine zähe, plastische und doch auch Zusammenhang behaltende Masse entsteht. Es genügt dazu wegen der Anwesenheit des Kamphers das halbe Gewicht des Nitroglycerins an nitrirter Baumwolle. Die innige Mischung der Masse wird durch mechanische Mischvorrichtungen hauptsächlich dadurch gefördert, dass man die Stoffe zwischen Walzen hindurchlaufen und kneten lässt, wie dies bei der Kautschukbearbeitung und der Celluloidherstellung üblich ist. In der nämlichen Mischweise werden dann zu je 150 Th. der Masse 70 Th. sehr fein gepulvertes chlorsaures Kali und 25 Th. ebenso gepulvertes Ferricyankalium eingemengt. Aus der so erhaltenen Masse wird ununterbrochen ein dünner Strang durch Herauspressen aus einer engen Oeffnung eines sonst ganz geschlossenen Gefässes, in welches die Masse gebracht wurde, hergestellt. Solcher Strang bildet den Kern der neuen Zündschnur und wird dazu, wie üblich, mit Baumwolle oder Hanf umklöppelt. — Es ist für solche Zündschnur das sonst gebräuchliche und in Grubenluft sich sehr unangenehm bemerklich machende Tränken der Umhüllung mit Theer unnöthig und unterbleibt auch; denn der Kern selbst ist für sich wasserdicht und brennt sogar unter Wasser, wenn er nicht gerade dünner als 2 Millim. ist.

Die Sprengstoffpatrone von J. Macnab (D. R. P. Nr. 42 743) besteht aus der Verbindung einer mit Schiessbaumwolle, Dynamit, Schiesspulver oder diesen ähnlichen plastischen oder nachgiebigen Sprengstoffen bereiteten Sprengladung mit einer Ladung aus flüssigem Ammoniak oder flüssiger Kohlensäure und einer Ladung aus Wasser, welche entweder in das Bohrloch auf einander gesetzt, oder zuvor unter Abschnürung mit einer Hülse aus wasserdichtem Zeug oder Papier umgeben werden.

C. Roth (D. R. P. Nr. 43 117) empfiehlt Sicherheitszünder für Zündschnuren zur Verhütung von Schlagwetter-Explosionen, gekennzeichnet durch eine einerseits das Ende der Zündschnur aufnehmende, andererseits einen längeren Hohlraum bietende Hülse, versehen mit Zündkörper oder Zündfläche, welche, wenn zur Entzündung gebracht, die

Flamme auf die Zündschnur überträgt, wobei die entstehende Stichflamme vom Hülsenhohlraum aufgenommen wird und noch innerhalb desselben erlischt, hierin nach Bedarf begünstigt durch stark krystallwasserhaltiges, grobkörniges Salz.

Nach dem 12. Jahresbericht der englischen Sprengstoff-Inspectoren für 1887 [1]) ist die Fabrikation der Pikrinsäure und deren Salze unter das Sprengstoffgesetz von 1875 gestellt und zwar in Folge einer Explosion, welche im Juni 1887 auf den chemischen Werken von Roberts, Dale & Co. stattfand.

108 Fabriken waren mit der Herstellung von Sprengstoffen beschäftigt, gegen nur 55 im Jahre 1876. 8 Arbeiter verloren bei der Fabrikation das Leben. In den letzten 10 Jahren verunglückten jährlich im Durchschnitt 7,5 Personen, dagegen vor Inkrafttretung des Gesetzes, von 1871 bis 1874, jährlich 37 Personen. Bei diesen Zahlen sind 13 Betriebe nicht mitgerechnet, welche sich nur mit der Herstellung von Feuerwerkskörpern befassen und alle im Bezirk von London liegen.

Zugenommen hat die Fabrikation von Pulverpatronen bis zu 2,25 Kilogrm. Inhalt, da nach dem Grubengesetz von 1887 unverpacktes Schiesspulver nicht mehr in die Bergwerke eingeführt werden darf.

347 Sprengstofflager wurden unterhalten gegen 354 im Vorjahre. Die Mauern der Magazine müssen 45 Centim. dick und aus Cement hergestellt sein, die Bedachung ist aus gleichem Stoff oder vermittels Schiefer oder Ziegel fertig zu stellen und, wie die Thür, einbruchssicher zu machen; das Lager soll von Bäumen umgeben sein.

Die Dynamiteinfuhr hat abgenommen. In den Jahren 1882 bis 1886 wurden jährlich etwa 450 Tonnen eingeführt, 1887 dagegen nur 320 Tonnen. Die Ursache liegt theils in der Dynamitvereinigung — Nobel Dynamite Trust Company — theils in der vermehrten Anwendung der zu Ardeer hergestellten gelatinösen Nitroglycerinverbindungen. Von den Dynamitproben wurde keine beanstandet, wohl aber 2 Proben bengalischer Flammensätze, welche Schwefel und Chlorat enthielten. Selbst wenn der Schwefel vollständig gewaschen ist, können diese Flammensätze, besonders wenn Feuchtigkeit und eine grosse Menge der Mischung vorhanden ist, schon bei Temperaturen von 25 bis 26° explodiren.

Bei den von Amerika eingeführten Sprengstoffen — Judson Dynamit, Sprenggelatine u. dgl. — ist das Nitroglycerin nicht wie bei den europäischen Dynamiten durch Kieselguhr aufgesaugt, sondern durch Sand oder Holzwolle, so dass es durch Wasser vollständig ausgewaschen werden kann. Ausserdem enthalten diese Sprengstoffe kein Baryum- und Kaliumnitrat, sondern mit Paraffin überzogenes Natrium- oder Ammoniumnitrat.

Es wurden Versuche angestellt über die Wirkung von Dynamitgelatine, welche mit Calcium-, Magnesium- oder Natriumcarbonat versetzt war. Die beiden ersteren veränderten die Dauer des Hitzeversuches nicht, wohl aber Natriumcarbonat. Dies verlängert die Zeit bei schlechten und vermindert sie bei guten Proben. — Im Ganzen fanden 1887 130 Explosionen statt, wodurch 43 Personen getödtet und 105 verletzt wurden. Beim Gebrauch von Schiesspulver wurden 18 Personen getödtet und 32 verwundet. Im Mittel der letzten 10 Jahre fanden jährlich durch Pulverexplosionen 15,7 Personen den Tod und 34 wurden verwundet. Beim Gebrauch des Dynamits und anderer Nitroglycerinverbindungen fanden 17 Explosionen statt, welche 10 Todte und 21 Verwundete hinterliessen. Im Durchschnitt der letzten 10 Jahre fanden hierbei 18,2 Explosionen statt, wodurch 10,8 Personen getödtet und 21,9 verwundet wurden. Ein bedeutender Procentsatz dieser unabsichtlichen Sprengungen hat seine Ursache in den den Vorschriften zuwiderlaufenden Aufthauen von gefrorenem Dynamit.

---

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 452.

Magnesium-, Calcium-, Baryum- und Strontiumverbindungen.

Zur Herstellung von Magnesia, welche in Californien von Sprengstofffabriken als Aufsaugestoff für Nitroglycerin verwendet wird, fällt F. Gutzkow[1]) die Mutterlauge der dortigen Seesalzwerke mit Kalkmilch und führt das gefällte Magnesiumhydrat durch Eintreiben der Verbrennungsgase einer Dampfkesselfeuerung in Magnesiumcarbonat über.

Zur Herstellung von Fluormagnesium will A. Feldmann (D. R. P. Nr. 44491) jetzt statt Chlormagnesium (J. 1887. 578) Carnallit verwenden. Das in die Mischung eingeführte Chlorkalium wird bei der Auslaugung zusammen mit dem Chlorcalcium und dem Ueberschuss des angewendeten Chlormagnesiums vom Fluormagnesium getrennt. Infolge der Widerstandsfähigkeit des Doppelchlorids von Magnesium und Kalium gegen die Zersetzung in der Hitze kann man das Verfahren auch auf trockenem Wege ausführen, indem man das besagte Doppelchlorid mit Fluorcalcium bei Rothglut zusammenschmilzt. Die gewonnene Schmelzmasse wird nach ihrer Erkaltung wie im ersten Falle behandelt. In gleicher Weise kann man auch (angeblich), sowohl auf nassem wie auf trockenem Wege, Fluorstrontium und Fluorbaryum herstellen, indem man die betreffenden Chloride, welche sich ebenfalls in der Hitze nicht zersetzen, mit Fluorcalcium behandelt und das Erzeugniss auslaugt.

Chlorcalciumlaugen wollen W. Bramley und W. P. Cochrane (Engl. P. 1886 Nr. 15498) mit Magnesiumcarbonat versetzen und dann Kohlensäure einleiten. Calciumcarbonat fällt aus, Chlormagnesium bleibt in Lösung.

Gyps verliert nach W. A. Shenstone und J. D. Cundall[2]) theilweise schon bei 40° Wasser, wird aber in einem 70° warmen Luftstrom vollständig entwässert. Die abnehmende Löslichkeit des Gypses könnte somit auf einem Zerfalle des gelösten Hydrates beruhen.

Die Löslichkeit des Gypses bestimmt A. Goldammer[3]); wasserfrei berechnet, löst sich 1 Th. Calciumsulfat in:

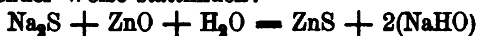
Temperatur	Theilen Wasser
0°	561,5
7,5	526
15	497,5
22,5	481
30	475
37,5	463
45	473,5
60	484
75	507,5
90	533,5
100	556

1) Dingl. 270 S. 30.
2) Journ. Chem. Soc. 53 S. 544.
3) Pharm. Centralh. 1888 S. 193 u. 376.

Gebrannter Gyps gibt in wenigen Sekunden übersättigte Lösungen, welche aber den Ueberschuss nach einiger Zeit zur Ausscheidung bringen.

Der Strontianitbergbau im Westfälischen Kreidebecken hat nach G. Gante [1]) seit 1884 so abgenommen, dass nur noch eine Berliner Gesellschaft fördert.

Zur Herstellung von Strontiumhydrat, Baryumhydrat und ätzenden Alkalien empfiehlt F. P. E. de Lalande (D. R. P. Nr. 41 991) die Verwendung von Zinkoxyd. Die Umsetzungen sollen in folgender Weise stattfinden:



$$Na_2S + ZnO + H_2O = ZnS + 2(NaHO)$$



$$BaS + ZnO + H_2O = ZnS + BaH_2O_2,$$

in welchem man Natrium durch Kalium und Baryum durch Strontium ersetzen kann. Das sich hierbei bildende unlösliche Zinksulfid wird durch Rösten wieder in Zinkoxyd übergeführt, um dann als solches wieder zur Herstellung von den genannten Hydraten Verwendung zu finden. — Es muss bemerkt werden, dass Zinkoxyd je nach seiner Entstehungsart verschieden leicht oder schwer auf Sulfide reagirt. Das Zinkweiss allein, welches durch Verbrennung des Zinkes in Dampfform entsteht, ist sehr reactionsfähig und ermöglicht eine Ausbeutung an Hydraten, welche der theoretischen Ausbeute fast gleichkommen würde. Jede andere Form des Zinkoxyds, mag dasselbe hergestellt sein durch Glühen von Galmei oder Rösten von Zinkblende oder von Zinksulfid, welches bei Ausführung des vorliegenden Verfahrens gewonnen wurde, wirkt nur sehr langsam und ausserdem unvollkommen. Es wird daher das auf die verschiedensten Arten erhaltene Zinkoxyd und besonders das durch Röstung des hierbei gewonnenen Zinksulfids erhaltene Zinkoxyd in einen Zustand versetzt, in welchem es sich leicht, schnell und vollständig mit den Sulfiden der Alkalien oder alkalischen Erden in die entsprechenden Hydroxyde und Zinksulfid umsetzt. Für diesen Zweck genügt es, das fein gepulverte Zinkoxyd mit Aetzalkalien zu behandeln, was in der Kälte, Wärme oder unter Feuerschmelzung bei verschiedener Einwirkungsdauer geschehen kann. Es ist nicht nothwendig, so viel Alkali zu verwenden, dass sämmtliches Zinkoxyd in Lösung geht, da bei dieser Behandlung der ungelöste Rest des Zinkoxyds doch die Sulfide der Alkalien bez. der alkalischen Erden leicht angreift, welche nach irgend einem geeigneten Verfahren dargestellt sein können. — Zur Darstellung von Aetzalkalien mischt man z. B. 100 Th. fein gepulverten, geglühten, reinen Galmei mit 150 bis 300 Th. Natronlauge von 36° B. Diese Mischung wird unter häufigem Umrühren mehrere Stunden hindurch, z. B. 10 bis 12 Stunden, bis zum Sieden erhitzt. Hat man das Zinkoxyd aus dem durch vorliegenden Process gewonnenen Zinksulfid erhalten, so ist eine so lange Erhitzungsdauer nicht nothwendig, da in diesem Falle bereits ein grosser Theil des Zinkoxyds sehr reactionsfähig ist. Zu dieser Masse fügt man dann allmählich eine concentrirte Lösung

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1888 S. 210.

von Schwefelnatrium, indem man das Ganze so lange im Sieden erhält, bis die Umsetzung des Sulfids in Aetznatron vollzogen ist, was sehr schnell geschieht. Die Umsetzung ist beendigt, sobald zugefügtes Schwefelnatrium nicht mehr in Aetznatron umgewandelt wird, was daran erkannt wird, dass eine Probe der klaren Flüssigkeit mit Bleiessig sich bräunt. Hierauf trennt man den Schwefelzinkniederschlag, welcher mit mehr oder weniger Zinkoxyd gemengt ist, von der erhaltenen Natronlauge. Ein Theil der letzteren wird zur Behandlung des Zinkoxyds verwendet, den anderen Theil reinigt man, wenn nothwendig, in bekannter Weise und bringt ihn in irgend eine gewünschte, für den Handel geeignete Form. Das erhaltene Zinksulfid wird getrocknet und in geeigneten Vorrichtungen geröstet, um dann mit dem ersten Theil der Natronlauge in oben beschriebener Weise behandelt zu werden, zum Zwecke, dasselbe reactionsfähiger zu machen. — Die Menge des Schwefelnatriums, welche mit solchem Zinkoxyd in Aetznatron umgewandelt wird, entspricht angeblich der theoretischen Menge. — Das Verfahren bleibt dasselbe, wenn man Kaliumsulfid anstatt Natriumsulfid anwendet, mit dem Unterschiede natürlich, dass alsdann Aetzkali anstatt Aetznatron gewonnen wird. — Oder man löst 100 Th. festes Aetznatron in 150 Th. Wasser, so dass man eine Lauge mit etwa 40 Proc. Natron erhält. Dieselbe kocht man etwa $^3/_4$ bis 1 Stunde unter sorgfältigem Umrühren und unter Zugabe von ungefähr 100 Th. Zinkoxyd, z. B. von geglühtem Galmei, gerösteter Blende oder bei dem vorliegenden Verfahren gewonnenem Zinkoxyd. Nun fügt man unter fortgesetztem Kochen und Umrühren eine warme, concentrirte Schwefelnatriumlösung mit 38 bis 40 Proc. Schwefelnatrium (Na_2S), welches eine sofortige Umsetzung bewirkt, so lange zu, bis sich ein ganz geringer Ueberschuss an Schwefelnatrium zeigt, was man daran erkennen kann, dass ein Tropfen der klaren Flüssigkeit eine Lösung von Nickelammoniumsulfat dunkel färbt. Zu dem ganzen Gemenge, welches ausser den anfangs gebrauchten 100 Th. noch das so gebildete Aetznatron, z. B. 50 Th., enthält, fügt man eine diesem gesammten Aetznatron entsprechende Menge Zinkoxyd, für vorliegenden Fall z. B. 150 Th., und kocht wiederum $^3/_4$ bis 1 Stunde, worauf man in vorhin beschriebener Weise Schwefelnatrium zugibt, dessen Menge jetzt selbstverständlich eine entsprechend grössere ist. Sobald der Kessel genügend gefüllt ist, lässt man die Hälfte der Masse heraus und benutzt den zurückbleibenden Theil zur weiteren Behandlung, indem man wieder eine entsprechende Menge Zinkoxyd hinzugibt, um dasselbe durch Kochen mit der Aetznatronlauge reactionsfähig zu machen und dadurch eine neue Menge von Schwefelnatrium in Aetznatron umzusetzen. — Das in Lösung befindliche Aetznatron trennt man von dem Schwefelzink auf geeignete Weise, z. B. durch Filterpressen, wodurch man eine concentrirte Lauge gewinnt, aus welcher reines, festes Aetznatron durch Abdampfen und, wenn nöthig, durch Reinigung nach einem bekannten Verfahren gewonnen werden kann. — Auch nach diesem Verfahren kann man Aetzkali gewinnen, wenn man statt Schwefelnatrium Schwefelkalium verwendet. — In ähnlicher Weise

kann man Aetzbaryt und Aetzstrontian gewinnen, indem man zu der aus Zinkoxyd und Natron bestehenden Masse so viel Schwefelbaryum oder Schwefelstrontium zusetzt, als von diesen Sulfiden zersetzt werden kann. Darauf entfernt man das entstandene Schwefelzink; das Schwefelzink wird zur Herstellung von Zinkoxyd benutzt; aus der Lösung gewinnt man durch Krystallisation die Hydroxyde der alkalischen Erden.

Zur Herstellung von Baryumhydrat wird nach R. Schneider (D. R. P. Nr. 42 468 u. 44 010) Baryumcarbonat mit 1 bis 15 Proc. Sägespänen, Kohle u. dgl. gemischt, geschmolzen und dann mit Wasserdampf abgelöscht. Der hierfür bestimmte Ofen ist mit Wärmespeichern und entsprechenden Gas- und Luftkanälen *G* und *L* versehen. Aus dem Schmelzraum *O* (Fig. 136 bis 138) entweicht ein Theil der Feuergase durch den Vorwärmer *N*, Kanäle *p C* und Schornsteine *S*. Der Abziehherd *P*

Fig. 136.

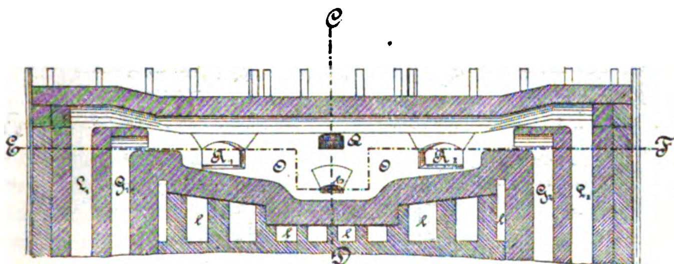
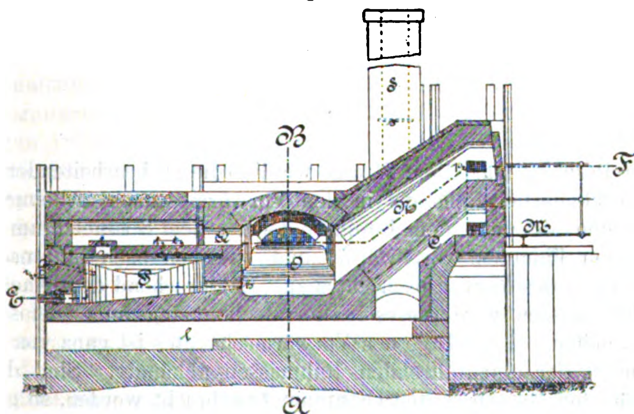


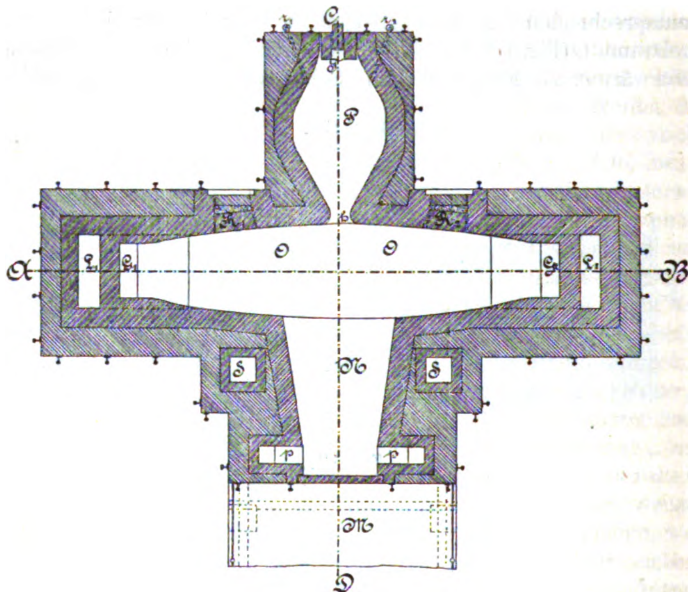
Fig. 137.



wird nur durch leitende und strahlende Wärme vermittelst der Oeffnungen *Q o* angewärmt; derselbe muss daher in seinem Innern eine verhältnissmässig viel geringere Temperatur als wie der Ofen selbst besitzen; diese Temperatur kann geregelt werden durch Schieber *q* (vor *Q*) und

Scharmotteplatten *t*. Der Boden des Abziehherdes und vor allem der des Flammofens wird durch Luftkanäle *l*, welche mit den Schornsteinen *S* in Verbindung stehen, stark abgekühlt, so dass ein Durchlaufen der geschmolzenen Massen, im Falle diese sehr dünnflüssig sind, unmöglich gemacht ist. Auf diese Weise soll es erreichbar sein, dass das Baryumoxyd nicht den Boden und die Seiten des Flammofens, sowie des Abziehherdes durchdringt und in kurzer Zeit vollständig zerstört werden kann.

Fig. 138.



Von der Beschickungsbühne *M* aus werden die zu bearbeitenden, möglichst zerkleinerten Rohstoffe in den Vorwärmeschacht *N* eingebracht. Hier werden sie unter dem Einflusse der aus dem Schmelzraum heraufschlagenden Flammen vorgewärmt und rutschen nach und nach dem unteren Ende des Vorwärmschachtes zu. Entsprechend dem Nachwerfen der rohen Massen wird dieses Niederrutschen langsamer oder schneller vor sich gehen. Die Länge des Vorwärmschachtes ist ganz von der Beschaffenheit der einzuführenden Rohmassen abhängig. Sind die in *N* vorgewärmten Massen in den Ofenraum *O* gebracht worden, so gelangen sie unter dem Einflusse der daselbst herrschenden hohen Temperatur bald zur Schmelzung. Die geschmolzenen Theilchen sammeln sich in dem kleinen Sumpf in der Mitte von *O* an und fliessen, sowie sie den entsprechenden Grad von Dünnflüssigkeit erhalten haben, durch die Oeffnung *h* in den Abziehherd *P* ab. Ist eine entsprechende Menge abge-

flossen, so wird durch die Rohrleitungen r_1 r_2 kalter, d. h. nicht überhitzter Dampf von niederer Spannung oder auch zur Erreichung desselben Zweckes geeignete Gasarten (z. B. Wasserstoff oder Wassergas) zugeführt. Je nach Art der Betriebsführung und der gerade aufzubietenden Temperaturen werden während der Zeit der Zuleitung von Wasserdampf o. dgl. die vorher offenstehenden Oeffnungen *Qo* durch Schieber *q* und Scharmotteplatten *t* geschlossen oder bleiben geöffnet. Durch die vorerwähnte Zuführung des nicht überhitzten Wasserdampfes wird nun einerseits die zähflüssig werdende geschmolzene Masse davor geschützt, wieder von neuem eine Verbindung mit der Kohlensäure einzugehen, und wird andererseits durch Aufnahme von entsprechenden Mengen Wasserdampfes die Hydratbildung eingeleitet und so die durch die Thür *T* in zähflüssigem Zustande herausgezogenen Massen geeignet gemacht, sofort, und zwar ohne Gefahr für die Arbeiter, in Wasser eingeführt und darin vollkommen abgelöscht zu werden. — Wird in der Zuckerindustrie abfallender, aus etwa 50 Proc. Wasser, etwa 49 Proc. kohlensaurem Baryt und etwa 1 Proc. schwefelsaurem Baryt bestehender Saturationsschlamm dem vorstehenden Verfahren unterworfen, so würden immer unterschwefligsaure bez. schwefelsaure Baryumverbindungen entstehen, welche noch in erhöhtem Maasse auftreten können infolge Einwirkung desjenigen Schwefels, welcher in den verwendeten Brennstoffen enthalten sein kann. Um diese Schwefelverbindungen zu vermeiden, mischt man den Saturationsschlamm mit kohlenstoffhaltigen Massen und fügt diesem Gemenge 1 bis 10 Proc. Metalloxyde zu in Form von zerkleinerten, am besten gemahlenen bez. gepulverten Roth-, Braun- oder Raseneisensteinen, Oxyden bez. Hyperoxyden von Mangan, Kupfer, Zink und schmilzt dieses entstandene Gemisch mit reducirender Flamme ein. Hierdurch werden die Schwefel- bez. schweflig- oder schwefelsauren Verbindungen reducirt und geben ihren Schwefel an die Metalloxyde ab, so dass ein sulfitfreies Baryumhydrat entsteht. — Die Auslaugerückstände werden mit Calcium- und Magnesiumcarbonat enthaltenden Zuschlägen nochmals mit Kohle geschmolzen, um alles Baryumcarbonat zu zersetzen. — Dasselbe Verfahren soll für Strontian verwendet werden.

Strontianschlamm, welcher nach dem wiederholten Glühen und Auslaugen des Strontianscheideschlammes zurückbleibt und ein sonst werthloses Abfallprodukt bildet, kocht man nach E. Lövinsohn und M. Striegler (D. R. P. Nr. 43 344) mit Salmiaklösung, wobei unter Entwickelung von Ammoniak alle säurelöslichen Strontium- und Calciumverbindungen mit Ausnahme ganz geringer Mengen von Carbonaten gelöst werden, filtrirt das Gemisch durch Filterpressen, leitet in das Filtrat Kohlensäure und gleichzeitig das beim Kochen mit Salmiak sich entwickelnde Ammoniak, wodurch Strontium und Calcium als Carbonate ausfallen, brennt das Gemisch und trennt das entstandene Strontiumoxyd durch Auslaugen vom fast unlöslichen Calciumoxyd. Um auch das im Schlamme enthaltene Strontiumsulfat mit in Lösung zu bringen, reducirt man es zu Schwefelstrontium, indem man den Schlamm vor der Behand-

lung mit Salmiak mit Kohle glüht. Das Schwefelstrontium setzt sich mit Salmiak in Strontiumchlorid und Schwefelammonium um; aus dem letzteren entwickelt sich bei der späteren Saturation mit Kohlensäure Schwefelwasserstoff, welcher entweicht. Der beim Saturiren sich zurückbildende Salmiak dient zur Zersetzung neuer Mengen Schlamm, es findet also ein stetiger Kreislauf der Hilfsstoffe statt. Der Verlauf der Reactionen des Verfahrens ist durch vergleichende quantitative Analysen dargelegt.

Zur Herstellung von Baryumhydrat wird in französischen Fabriken, welche dasselbe zur Melasseentzuckerung gebrauchen, nach Lucien[1]) das Carbonat mit $^1/_2$ Th. Kohle gemischt im Flammofen geglüht. Die Umsetzung ist unvollständig.

Die Bestimmung von Carbonaten neben Hydraten der alkalischen Erden ist nach M. Kretzschmar[2]) durch Maassanalyse mit Indicatoren nicht genau ausführbar. Er bestimmt daher die Gesammtmenge der Basen und dann die Kohlensäure. Gleiche Theile von Kaliumchromat und Kaliumbichromat werden gepulvert, gemischt, hierauf in einer geeigneten Schale geschmolzen, gepulvert und verschlossen aufbewahrt. In eine kurze, an dem einen Ende einfach ausgezogene, schwer schmelzbare, 22 Centim. lange Röhre bringt man nächst dem ausgezogenen Ende einen Asbestpfropfen, füllt dann mittels geschweiften Metalltrichters etwas von der Chromatmischung ein, hierauf die in einem Bechergläschen abgewogene und mit mindestens der 8fachen Menge Chromat gemischte Probe, spült das Gläschen mit der Chromatmischung nach, füllt bis fast ans Ende Chromat nach, schliesst das Ganze staubdicht mit Asbest ab, bringt schliesslich nach Klopfen der Rinne in die Oeffnung der Röhre mittels Gummistopfens ein Chlorcalciumrohr ein, welches frei schwebt und etwa 40 Bestimmungen aushält, und verbindet mit dem gewogenen Kaliabsorptionsapparat, der, wenn mit Kalilauge 1 : 1 gefüllt, für 3 Bestimmungen ausreicht, so dass für 3 Kohlensäurebestimmungen nur 4 Wägungen nöthig sind. Das Austreiben der Kohlensäure geschieht ganz wie die Verbrennung bei einer Will-Varrentrap'schen Ammon-Stickstoffbestimmung und ist in etwa 10 Minuten beendet. Zum Schluss verbindet man das ausgezogene Ende der Röhre mit einem geraden, mit Bunsen-Schlauch versehenen Natronkalkröhrchen und zerdrückt die Spitze, nachdem der Sauger in Thätigkeit gesetzt ist.

Zur Bestimmung der Erdalkalien empfiehlt O. Knöfler[3]) folgendes Verfahren: Nachdem der zu untersuchenden Lösung Phenolphtaleïn-Methylorange zugegeben, wird dieselbe mit Salzsäure versetzt bis zur eben sauren Reaction (Rothfärbung des Methylorange) und zum Kochen erhitzt, bei Anwesenheit von Kohlensäure, bis diese ausgetrieben ist. Sodann lässt man $^2/_{10}$-Normal-Natriumcarbonatlösung zufliessen;

1) Bullet. de l'assoc. des chim. 6 S. 444.
2) Chemikerztg. 1888 S. 512.
3) Liebig's Annal. 230 S. 345.

die anfangs eintretende alkalische Reaction verschwindet bei Baryum- und Strontiumsalzen sofort; etwas langsamer, doch auch nach wenigen Sekunden, bei Calciumsalzen. Sobald eine schwache Rosafärbung bleibt, gibt man noch 1 Kubikcentim. der Sodalösung zu, filtrirt die nun tiefroth gefärbte Flüssigkeit durch ein nasses Faltenfilter und wäscht einmal mit Wasser aus. Das Filtrat wird sofort mit $^2/_{10}$-Normalsäure zurücktitrirt auf Methylorangereaction. Die Filtration ist bei Anwendung eines guten Filters in 1 bis 2 Minuten beendet, einmaliges Auswaschen genügt, da ja nur etwa 1 bis 2 Kubikcentim. $^2/_{10}$-Carbonatlösung Ueberschuss vorhanden sind. Die Endreaction mit Methylorange ist besonders bei einiger Uebung sehr scharf zu erkennen; Aufkochen ist nicht nöthig, da die Kohlensäurelösung auf Methylorange nicht wirkt. Das Volum der angewandten Natriumcarbonatlösung, nach Abzug der gebrauchten Kubikcentimeter Säure, entspricht der Menge des vorhanden gewesenen Erdalkalis. — Zur Bestätigung der Brauchbarkeit der Methode wurden mit reinen Calcium-, Baryum- und Strontiumlösungen Versuche angestellt. Zur Herstellung der $^2/_{10}$-Normal-Natriumcarbonatlösung wurden 10,583 Grm. chemisch reines wasserfreies kohlensaures Natrium zu 1000 Kubikcentim. gelöst, auf welche Lösung die $^2/_{10}$-Normal-Salzsäure eingestellt wurde. — Der kohlensaure Kalk fällt nicht so schnell aus wie die Carbonate des Baryums und Strontiums, doch auch in wenigen Sekunden, etwas langsamer noch in sehr verdünnten Lösungen, aber immer quantitativ genau, wie die Resultate der angestellten Versuche zeigten und die Prüfung der Filtrate mit Ammoniumoxalat bestätigt. Zur Untersuchung der Frage, welcher Ueberschuss von $^2/_{10}$-Na_2CO_3 nöthig ist, wurden auch hier je 10 Kubikcentim. $^2/_{10}$-Normal-Kalklösung (erhalten durch Lösung von 10 Grm. obigen kohlensauren Kalkes, entsprechend 9,985 Grm. $CaCO_3$, in der berechneten Menge Normalsalzsäure und Verdünnen zu 1 Liter) mit $^2/_{10}$-Na_2CO_3 titrirt. Bei der Titration von Kalksalzen muss man nach den ausgeführten Versuchen 1 Kubikcentim. überschüssiges $^2/_{10}$-Na_2CO_3 anwenden, bei weniger Ueberschuss fallen die Resultate leicht zu niedrig aus. — Die Versuche mit Baryum-, Strontium- und Calciumsalzen ergaben durchaus befriedigende Resultate, sie zeigen ferner, dass es genügt, wenn man, nachdem schwache Rothfärbung eingetreten, noch 1 Kubikcentim. $^2/_{10}$-Na_2CO_3 zusetzt, man hat so einen Ueberschuss von 1 bis 2 Kubikcentim. des letzteren, welcher hinreicht, alle Erdalkalicarbonate quantitativ auszufällen. In Schnelligkeit steht diese Erdalkalimetrie der Alkalimetrie allerdings etwas nach, indem sie eine Filtration erfordert; dieselbe ist für genaue Bestimmungen nicht zu umgehen, erfordert aber bei Anwendung eines guten Faltenfilters nur wenige Minuten. Für technische Bestimmungen von nur annähernder Genauigkeit kann man sich jedoch die Filtration ersparen, indem man nach der Fällung ohne Weiteres mit Säure zurücktitrirt, bis die alkalische Reaction eben wieder verschwindet. Hier hat man zwei Fehlerquellen: einmal löst sich etwas Carbonat beim Zurücktitriren wieder auf, dann aber wirkt die aus dem Ueberschuss an Na_2CO_3 frei gemachte Kohlen-

säure auch theilweise entfärbend auf Phenolphtalein. Die beiden Fehler liegen in entgegengesetzter Richtung und werden sich mehr oder weniger ausgleichen. Sehr scharf ist übrigens hierbei der Punkt der Entfärbung nicht zu erkennen, das Methylorange würde hierbei ganz in Wegfall kommen, und man müsste die Lösung vor der Titration schwach alkalisch machen, so dass eben die Rothfärbung des Phenolphtaleins auftritt. — Hat man in einer Lösung die drei alkalischen Erden neben einander, so wird man erst einen Theil der ersteren wie gewöhnlich titriren, dann die Metalle in geeigneter Weise trennen und die einzelnen Bestandtheile entweder aus der Differenz bestimmen (nachdem ein Metall aus der Lösung entfernt ist), oder die isolirten Salze mit $^2/_{10}$-Na_2CO_3 titriren. — Baryt trennt man von Kalk und Strontian durch chromsaures Kali. Entweder wägt man den chromsauren Baryt, oder verfährt zu seiner Bestimmung maassanalytisch nach Wildenstein. Versuche, den Baryt als Chromat abzuscheiden und das Filtrat mit $^2/_{10}$-Na_2CO_3 zu titriren, gaben keine Resultate, da das essigsaure Natron (welches um die Mitfällung von Strontiumchromat zu verhindern zugesetzt werden muss) die Endreaction ungenau macht. Strontian trennt man von Kalk am besten durch Behandeln der trockenen salpetersauren Salze mit Aetheralkohol.

Aluminiumverbindungen und Ultramarin.

Das Verfahren zur Herstellung von Thonerdehydrat von K. J. Bayer (D. R. P. Nr. 43977) gründet sich auf die Beobachtung, dass eine Aluminatlösung zersetzt wird, wenn Thonerdehydrat eingerührt wird und dass diese Zersetzung innerhalb bestimmter Zeiträume so weit fortschreitet, bis die Menge der molecularen Mengen von Thonerde und Natron (Al_2O_3 und Na_2O) sich wie 1 zu 6 verhalten. Hier bleibt die Zersetzung stehen. Angenommen, das Atomverhältniss in der ursprünglichen Aluminatlauge sei 1 zu 1,8, wie dies gewöhnlich der Fall ist, so werden sich bei Behandlung der Aluminate mit Thonerdehydrat etwa $^3/_4$ der vorhandenen Thonerde abscheiden, während $^1/_4$ in Lösung bleibt. Die zurückbleibende alkalische Lösung wird eingedampft und zum Aufschliessen neuer Bauxitmengen verwendet.

Zur Herstellung von Thonerdesulfat werden nach T. Robinson (Engl. P. 1888 Nr. 150) Bauxit, Kaolin u. dgl. geröstet, mit Schwefelsäure ausgelaugt und aus der Lösung die Unreinigkeiten mit Schwefelcalcium bez. Sodarückständen versetzt.

Zur Gewinnung von Ammoniakalaun will L. Tralls (D. R. P. Nr. 41352) die zu röstenden Massen mit 1 Proc. Gyps mischen. Dadurch soll das Ammoniak aus den Verbrennungsprodukten gewonnen werden (?).

Freie Säure haltiges Aluminiumsulfat wird nach H. Will[1]) in 10proc. Lösung durch wenige Tropfen einer Tropäolin-,

1) Apothekerztg. 1888 S. 858.

Methylorange- oder Aethylorangelösung (1:100) schön nelkenroth, durch Congoroth blau gefärbt, während diese Farbstoffe durch neutrales Aluminiumsulfat oder Alaun nicht verändert werden. — Zu 10 Kubikcentim. der 5 bis 10proc. Aluminiumsulfatlösung gibt man einen Tropfen des offic. Liq. Ferri acetici, dann 5 Kubikcentim. Jodzinkstärkelösung, erhitzt bis zum Aufsteigen der ersten Blasen und stellt den Reagircylinder dann in kaltes Wasser. Bei Abwesenheit freier Säure bleibt die Flüssigkeit gelb gefärbt, während schon Spuren freier Säure genügen, die blaue Jodstärke zu erzeugen. — Zur Bestimmung färbt man mit Aethylorange und titrirt sodann mit Barytlauge bis zum Farbenumschlage von nelkenroth in gelb. Nach der Beobachtung des Verschwindens der nelkenrothen Farbe wird mit überschüssiger Chlorbaryumlösung und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit Barytlauge weiter titrirt bis zum Auftreten der rothen Färbung. Durch erstere Titration erhält man die freie, durch letztere die gebundene Schwefelsäure.

Zur Trennung der Thonerde von den Alkalien führt W. Diehl[1]) dieselben in Chloride über und erhitzt längere Zeit auf etwa 150°; nur Aluminiumchlorid wird zersetzt. Das Ausglühen gelingt nach Diehl über dem Bunsen-Brenner, also ohne Gebläse, und Thonerde hinterbleibt als schneeweisses lockeres Pulver, in welchem die Alkalien nachgewiesen werden konnten. Bei Gegenwart von Magnesia bleibt Magnesia bei der Thonerde; sie muss daher in Schwefelsäure gelöst und mit Ammon ausgefällt werden, und nunmehr kann man in einen Maasskolben spülen, im abgemessenen abfiltrirten Theile Magnesia auf übliche Weise bestimmen und in Abrechnung bringen. Die Ueberführung in Chloride geschieht am besten in der schwefelsauren Auflösung durch überschüssiges Baryumchlorid, welches natürlich bei der Bestimmung der Alkalien durch kohlensaures Ammon entfernt wird. (Hier ist wohl die Flüchtigkeit des Chloraluminiums bez. Chloraluminiumnatriums zu berücksichtigen; F.) — Um bei der Bestimmung des Bleies als Chromat das Verbrennen des Filters zu umgehen, spritzt man den ausgewaschenen Niederschlag vom Filter ab und löst in kochendem Ammoniumnitrat, welchem man freie Salpetersäure zugesetzt hat. Um 1 Grm. chromsaures Blei zu lösen, gebraucht man etwa 1 Grm. salpetersaures Ammon, mit 10 Tropfen conc. chlorfreier Salpetersäure und wenig Wasser versetzt. Nur in der Siedehitze löst sich der Niederschlag leicht und vollständig auf. Man filtrirt durch das abgespritzte Filter in einen nicht zu kleinen gewogenen Porzellantiegel und verdampft den grössten Theil der Salpetersäure auf dem Wasserbade; erwärmt man nun allmählich auf dem Sandbade, so tritt sehr bald eine heftige Reaction ein unter Entweichen von weissen Dämpfen, welche aber keinerlei Verlust bedingt. Das chromsaure Blei hinterbleibt als rothes amorphes, an den Wänden des Tiegels anliegendes Pulver. Die Vorsicht erheischt, dass man den

1) Chem. Industrie 1888 S. 494.

Tiegel noch einmal über der Gaslampe erwärmt, um alle Ammonsalze wegzujagen.

Ultramarinblau verdankt nach F. Knapp[1]) die blaue Farbe dem Vorhandensein des sogen. schwarzen Schwefels. Derselbe bildet sich dadurch, dass beim Schmelzen der Schwefelleber gewöhnlicher Schwefel beim Weggehen rasch mit sehr heissen Theilen des Tiegels, namentlich den Wänden, oder mit sehr heissen schon geschmolzenen Theilen des Inhaltes in Berührung kommt. Der weggehende gewöhnliche Schwefel kann zum Theil der als Ueberschuss vorhandene sein, ist aber ganz vorzugsweise jener aus dem Schwefelnatrium mit steigender Hitze frei werdende, weil dieser bei seinem Austritt eine der Bildung von schwarzem Schwefel schon naheliegende Temperatur bei seinem Austritt mitbringt. Bei den Bestimmungen der quantitativen Ausbeute an Schwefelleber ist die Bildung von schwarzem Schwefel schon schwer und nur durch Arbeiten mit sehr kleinen Mengen und vorsichtigstem Erhitzen zu vermeiden. Beim gewöhnlichen Schmelzen von Leber im Tiegel ist die Wand und die unmittelbar daranliegende Masse jedoch viel heisser, als das Innere; Theile der Schmelze werden bereits fertig und hoch erhitzt sein, während andere erst zum Fluss kommen. Beim Umrühren kommen dann beide rasch mit einander in Berührung, und der entweichende Schwefel findet an vielen Stellen Gelegenheit, in schwarzen überzugehen. Seine Menge kann natürlich nur gering sein, wie es ja in der That der Fall, zunächst schon wegen der lediglich gelegentlichen Bildung, aber auch weil stets ein Theil an der Oberfläche der schmelzenden Leber immer wieder verbrennt. Der schwarze Schwefel findet andrerseits in dem feurigflüssigen Schwefelnatrium ein gutes Lösungsmittel, welches ihn sofort aufnimmt. Kommt die Lösung dieser Schwefelleber mit Calciumphosphat in Berührung, so setzt sie schwarzen Schwefel unter Entwicklung blauer Farbe als dünnen Anflug auf die Oberfläche desselben ab; auf Kieselsäure- und Thonerdegallert oder aufgeschlossenen Kaolin erst nach vorherigem Erhitzen mit Schwefelnatrium.

Eisen-, Mangan- und Chromverbindungen.

Eisenchlorid beginnt nach V. Meyer und W. Grünewald[2]) schon bei 518° in Chlorür überzugehen. Die Dampfdichtebestimmung führt zur Formel $FeCl_3$. — Für Aluminiumchlorid haben Nilson und Petterson (Zeitschr. f. physik. Chem. 1 S. 459) die Formel $AlCl_3$ festgestellt.

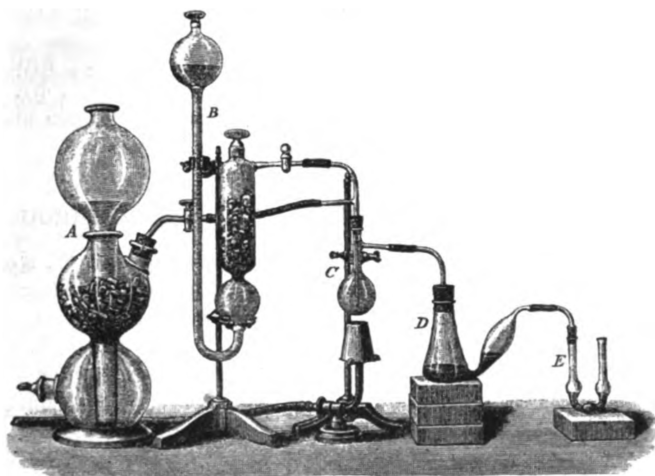
Chromfluorid soll sich nach R. Köpp u. Comp. (D. R. P. Nr. 44 493), da sich aus seiner Lösung beim Erwärmen, ähnlich wie beim Chromacetat, Chromoxydhydrat abscheidet, sehr gut als Beize für die Färberei und den Zeugdruck eignen, und es soll anderen bisher be-

1) Journ. f. prakt. Chemie 38 S. 48.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 687.

nutzten Chromsalzen, z. B. dem Chromacetat, Chromnitrat, Chromchlorid, Chromsulfat, Chromalaun, Chromrhodanat, Chromchlorat sowie der Chromsäure und deren Kupfer-, Kalium- und Natriumsalzen, wegen seiner billigen Herstellung vorzuziehen sein. Das Chromfluorid zeigte nach drei Analysen die Zusammensetzung $Cr_2F_6 + 8H_2O$ mit einem Gehalt von etwa 29 Proc. Chrom; die basischen Chromfluoride werden in bekannter Weise durch Auflösen von Chromoxydhydrat in weniger als der äquivalenten Menge Flusssäure dargestellt und sind nur in Lösung zu erhalten, da sie sich beim Eindampfen unter Abscheidung von Chromoxydhydrat zersetzen. Die Präparate sollen besonders in der Zeugfärberei statt des Chromacetats und Chromnitrats und in der Wollfärberei statt des Chromalauns, der Chromsäure und deren Kalium- oder Natriumsalze benutzt werden.

Zur Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffes in Hyperoxyden empfehlen L. L. de Koninck und A. Lecrenier[1]) gasförmige Salzsäure. Der verwendete Apparat besteht aus dem Salzsäureentwickler *B* (Fig. 139), dem Destillirkolben *C* und Vorlagen *D E*. Ein Kipp'scher mit Marmor und Salzsäure beladener Apparat *A* liefert

Fig. 139.



die Kohlensäure, welche dazu bestimmt ist, die Gasentwicklung zu regeln und die Austreibung des Chlors zu erleichtern. Sie spielt dieselbe Rolle als der Magnesit bei dem gewöhnlichen Verfahren. Die Gase (CO_2 und HCl) werden durch eine Röhre fast bis zum Boden des 50 bis 60 Kubikcentim. fassenden Kolbens *C* geführt, von hier werden die Gase in einen Absorptionsapparat *D* nach Volhardt geleitet, welcher die Jodkaliumlösung enthält. Dieser steht mit einer kleinen Peligot'schen Röhre *E*

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 353.

in Verbindung, worin eine kleine Menge Jodkalium sich findet, welche die vollständige Bindung des Chlors controliren soll. — Die gewogene Probe wird in den Kolben *C* gebracht und mit der 2 bis 3fachen Menge Wasser übergossen. Nachdem der Apparat vollständig zusammengestellt ist, sichert man sich, dass derselbe luftdicht ist und leitet die Kohlensäure in ganz langsamem Strome durch. Nun wird auch Salzsäure entwickelt. Diese wird kräftig von der kleinen im Kolben befindlichen Menge Wasser unter Temperaturerhöhung gelöst, worauf auch die Auflösung des Manganoxydes und die Chlorentwicklung anfängt. Um die Reaction zu befördern, wird eine ganz kleine Flamme unter den Kolben gestellt. Nach einigen Minuten ist die Auflösung beendet, was dadurch erkannt wird, dass die grünliche Farbe der Manganchloridlösung verschwindet, um der gelben des Eisenchlorids oder, bei kobalthaltigen Erzen, einer schön grünen Platz zu machen. Jetzt wird der Salzsäureapparat geschlossen, dafür aber der Hahn für Kohlensäure etwas mehr geöffnet, um die letzten Spuren Chlor in das Jodkalium zu treiben. Es bleibt nur übrig, das in Freiheit gesetzte Jod zu titriren. Es ist zu bemerken, dass das in den Kolben gegossene Wasser genügen soll, um die gebildeten Salze wenigstens der Wärme in Lösung zu halten; andernfalls könnte ein Theil des Oxydes, durch das entstehende Manganchlorür umhüllt, der Wirkung der Säure entgehen. — In gleicher Weise kann auch Mennige bez. Bleisuperoxyd untersucht werden.

Natriumpermanganat für Desinfektionszwecke wird nach G. H. Bolton, J. R. Wylde und H. Auer (Engl. P. 1887 Nr. 8217) durch Schmelzen von Manganoxyd mit Aetznatron, Auslaugen und Einleiten von Chlor in die Lösung hergestellt.

Blei-, Kupfer- und Wismuthverbindungen.

Zur Herstellung von Bleioxyd wird nach J. W. Newell (D. R. P. Nr. 43 853) durch das geschmolzene Blei heisse Luft gepresst.

Zur Darstellung von essigsaurem Blei fügt J. Löwe (D. R. P. Nr. 45 733) zu 54 Th. verdünnter Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. oder der entsprechenden Menge von Nitraten oder Nitriten 145 Th. Essigsäure von 40 Proc. und 100 Th. Blei hinzu, erhitzt nahe zum Sieden, bis sich das Blei gelöst hat und lässt krystallisiren.

Zur Bleiweissherstellung löst J. Löwe (D. R. P. Nr. 42 307 und 45 259) 50 Th. neutrales essigsaures Blei oder 43,6 Th. neutrales salpetersaures Blei in 250 bis 300 Th. Wasser und fügt der Lösung nach und nach 28 Th. festes doppeltkohlensaures Natrium (entsprechend 26,4 Th. doppeltkohlensaurem Kalium oder 21 Th. doppeltkohlensaurem Ammonium) unter Umrühren hinzu, oder man setzt zu genannten Bleilösungen unter Vermischen eine Auflösung von 8 Th. wasserfreier Soda in 8 Th. Wasser (entsprechend 10 Th. Potasche, gelöst in 10 Th. Wasser) und fügt darauf 9 bis 10 Th. doppeltkohlensaures Natrium hinzu, lässt den Niederschlag von kohlensaurem Blei absetzen und zieht die über ihm stehende Flüssig-

keit ab, rührt den Niederschlag mit etwa gleich viel Wasser auf, lässt wieder absetzen und zieht die zweite Flüssigkeit nochmals ab. Die abgezogene und gesammelte Flüssigkeitsmenge enthält bei Anwendung von Bleizucker essigsaures Natrium, bei Anwendung von Bleisalpeter salpetersaures Natrium, welches durch Abdampfen als Nebenprodukt zu gewinnen ist. Das auf vorstehende Art dargestellte einfachkohlensaure Blei rührt man nochmals mit Wasser auf und reinigt es nach angegebener Weise, indem man die abgezogene Flüssigkeit jedoch fortlaufen lässt. — 25 Th. Bleizucker löst man in einem verschliessbaren Gefässe in 125 bis 150 Th. Wasser und fügt der Lösung 15 Th. feingeriebene gute Bleiglätte hinzu. Man lässt, unter zeitweisem Umschwenken, bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Stunden stehen, in der Wärme noch kürzer, bis alle Bleiglätte gelöst, d. i. nur ein geringer weisser Rückstand am Boden sitzt. Man zieht die Flüssigkeit behutsam von dem Bodensatz ab und gibt sie unter Umrühren zu dem einfachkohlensauren Blei. Nach gutem Vermischen lässt man das auf diese Art gebildete Bleiweiss sich absetzen, zieht die geklärte Flüssigkeit nach einiger Zeit ab, presst das Bleiweiss scharf unter der Presse aus, fängt die von diesem ablaufende Flüssigkeit auf und vereinigt dieselbe mit dem abgezogenen Antheil. Diese gesammelte Flüssigkeitsmenge enthält den regenerirten Bleizucker und dient, wieder mit 15 Th. Bleiglätte versetzt, zur Ueberführung neuer Mengen einfachkohlensauren Bleies in basisch kohlensaures Blei (Bleiweiss). Die Zusammensetzung des nach vorstehender Angabe dargestellten Bleiweisses ist angeblich

Bleioxyd	85,185	Proc.
Kohlensäure	11,270	„
Wasser	2,545	„

Bleiweiss. Versetzt man nach L. Bourgeois[1]) die kochende Lösung von 2 Aeq. essigsaurem Blei mit 1 Aeq. Bleioxyd, nach dem Erkalten mit 2 Aeq. kohlensaurem Ammonium, filtrirt und erhitzt das Filtrat einige Stunden in einem verschlossenen Gefässe auf 130°, so erhält man eine Krystallisation von perlmutterartig glänzenden Krystallen, welche nach dem Waschen mit Wasser und darauf folgendem Trocknen eine Dichte von 6,14 haben, und, unter dem Mikroskop betrachtet, aus hexagonalen Platten bestehen, welche den Tridymitkrystallen gleichen. Die Analyse bestätigte die (alte) Formel: $2(PbO \cdot CO_2) + PbO \cdot HO$ bez. $Pb_3(CO_3)_2H_2O$. — Bourgeois glaubt, dass diese Krystalle, welche den von Nordenskiöld in geringen Mengen in Schweden gefundenen Hydrocerusitkrystallen gleichen, auch mit denselben die gleiche Zusammensetzung haben, so dass diese nicht, wie Nordenskiöld vermuthete, $PbCO_3 \cdot PbO_2H_2$ ist, sondern der obigen Formel entspricht. Da nun die Zusammensetzung vieler Bleiweissproben mit den oben angegebenen Zahlen übereinstimmt, so untersuchte Bourgeois dieselben

1) Compt. rend. 106 S. 1641.

ebenfalls unter dem Mikroskope. Viele der meistens nach dem holländischen Verfahren dargestellten Proben ergaben nicht bestimmbare Körner, während das sog. Silberweiss, welches durch Fällen des neutralen Bleiacetates durch Natriumcarbonat erhalten wird, aus kleinen Prismen oder doppelten Pyramiden besteht, welche den in der Natur vorkommenden Cerusitkrystallen gleichen. Das nach dem älteren Verfahren von Clichy erhaltene Bleiweiss bildet grösstentheils hexagonale Platten, welche den natürlichen und künstlichen Hydrocerusitkrystallen entsprechen, während der Rest aus undeutlichen Cerusinnadeln besteht. Leitet man Kohlensäure in eine kochende Lösung von basisch essigsaurem Blei, so erhält man eine Menge hexagonaler Plättchen und oft mehr, oft weniger Cerusitprismen. Geschieht das Einleiten in der Kälte, so bilden sich nur unbestimmbare Körner.

Zur Herstellung von Bleiweiss wollen N. K. Morris und W. West (Amer. P. Nr. 389 591) auf fein vertheiltes Blei in einer Kammer Kohlensäure und Essigsäuredampf einwirken lassen.

J. Warwick (Engl. P. 1886 Nr. 5820) will das Blei in einem Cylinder langsam einem Strome von Kohlensäure, Essigdämpfen, Luft und Wasserdampf entgegenführen.

Zur Herstellung von basischem Bleisulfat, welches das Bleiweiss für Oelfarben ersetzen soll, mischt F. M. Lyte (D. R. P. Nr. 44 003) 4 Hektol. basischer Bleiacetatlösung (spec. Gew. 1,315 bei 15°) mit so viel Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier röthet. Darauf erhitzt man das Ganze bis zum Kochen, um das Absetzen des Niederschlages von Bleisulfat zu beschleunigen; nach ungefähr einer Stunde kann man von letzterem die überstehende saure Flüssigkeit abgiessen. — Die basische Bleiacetatlösung kann erhalten werden, indem man eine Bleiacetatlösung (spec. Gew. 1,15 bei 15°) wiederholt über fein zertheiltes Blei fliessen lässt. Auf dieselbe Weise kann die von dem gefällten Bleisulfat abgegossene saure Flüssigkeit wieder basisch gemacht werden, indem man nöthigenfalls noch etwas Essigsäure hinzufügt. — Zu dem gefällten Bleisulfat fügt man, je nach der zu erzeugenden Basicität, mehr oder weniger basische Bleiacetatlösung. Als zweckmässig hat es sich herausgestellt, 2 Hektol. basischer Bleiacetatlösung zu verwenden, falls aus 4 Hektol. einer gleichen Lösung das Bleisulfat hergestellt worden war. Dieses aus Bleisulfat und basischer Bleiacetatlösung bestehende Gemenge wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren während ungefähr einer Viertelstunde im Sieden erhalten, nach welcher Zeit die Lösung fast ihren ganzen Gehalt von überschüssigem Bleioxyd an das Bleisulfat abgegeben hat.

Bleisuperoxyd wird nach L. Opificius[1]) zum Zweck der Analyse mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen und reines Kupfer zugesetzt. Wird einige Mal umgeschüttelt, so ist die Lösung rasch beendet.

1) Chemikerztg. 1888 S. 477.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Bleies empfiehlt C. Schindler[1]) die Molybdänsäure. Zur Ausführung der Titration sind folgende Lösungen erforderlich: I. Eine Lösung von essigsaurem Blei. 40 bis 50 Grm. Bleizucker werden unter Zusatz von etwas Essigsäure in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt und auf reines Ammoniummolybdat eingestellt. Letzteres enthält 81,55 Proc. Molybdänsäure. II. Eine Lösung von Ammoniummolybdat, von welcher 1 Kubikcentim. einem solchen der vorigen Lösung entspricht. — Man löst 20 Grm. käufliches Ammoniummolybdat in 7 bis 800 Kubikcentim. Wasser, gibt so viel Ammoniak hinzu, dass die geringe Trübung verschwindet und stellt auf Lösung I ein. III. Eine verdünnte Lösung von Gerbsäure in Wasser. Man nimmt etwa 0,1 Grm. auf 30 Kubikcentim. Sie wird zweckmässig zu jeder Versuchsreihe erneuert. — Zu der in einem Becherglase befindlichen, schwach essigsauren Molybdänlösung gibt man so viel kochendes Wasser, dass das Volumen der Flüssigkeit etwa 3 bis 400 Kubikcentim. beträgt. Dann lässt man so viel Bleilösung hinzufliessen, dass die Molybdänsäure vollständig ausgefällt wird und ein kleiner Ueberschuss von Blei in der Lösung bleibt, rührt um und lässt einen Augenblick absetzen. Hierauf entnimmt man mittels eines Augentropfröhrchens der obersten Flüssigkeitsschicht einen grösseren Tropfen und bringt ihn zu einem Tropfen Tanninlösung, welcher sich auf einer Porzellanplatte befindet. Hat man genügend Bleilösung hinzugefügt, so tritt keine Färbung ein. Man gibt jetzt 0,1 Kubikcentim. der titrirten Molybdatlösung hinzu, rührt um, lässt absetzen und prüft wieder mit Tanninlösung. Dies wird so lange wiederholt, bis ein Tropfen eine deutliche orange Färbung hervorbringt.

Das verbrauchte Volumen Molybdatlösung zieht man von demjenigen der Bleilösung ab und berechnet aus dem Reste die Molybdänsäure. — Zur Bestimmung des Bleigehaltes einer Flüssigkeit gibt man zu der bleihaltigen, schwach essigsauren Flüssigkeit so lange Molybdatlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit die Reaction auf Molybdänsäure gibt.

Kupferammoniumbromid, $CuBr_2 . 2NH_4Br . 2H_2O$, welches in der Photographie verwendet wird, erhält man nach L. L. de Koninck[2]) in folgender Weise: In eine Stöpselflasche bringt man eine gewogene Menge Kupferspäne mit ungefähr zweimal soviel Wasser und fügt unter Umrühren nach und nach Brom zu, bis das Metall und das sich Anfangs bildende weisse, unlösliche Kupferbromür gänzlich verschwunden sind und das Brom vorwaltet. Zeitweises Abkühlen ist nothwendig, um einen Verlust an Brom zu vermeiden. Die dunkelbraune Lösung wird in einer Schale erhitzt, bis der kleine Ueberschuss an Brom verschwunden ist. Zu dem gebildeten Kupferbromid fügt man nun eine entsprechende Menge Bromammonium im Verhältnisse von

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 137.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 508.

2 Mol. NH_4Br zu 1 At. Metall, d. h. 195,5 Th. Ammoniumsalz für 63,3 Th. Kupfer oder 309 für 100. Die dunkelweinrothe Lösung wird filtrirt, um etwaige Unreinigkeiten, welche die Krystallisation stören würden, abzuscheiden und zum Krystallisiren gebracht, was durch Concentration in der Wärme und langsames Abkühlen, aber noch besser durch Verdunsten an der Luft in einer flachen Schale geschehen kann.

Die Fabrikordnung für die Bleiweissfabrik Tyne Lead Works lautet nach einem Berichte von Rösing[1]) (vgl. J. 1886. 351):

1. Jeder Arbeiter hat vor Beginn der Arbeit von dem Bade-Aufseher zu erhalten: für Ofen und Walzwerk einen Anzug nebst Kopftuch und Respirator; beim Bleiweiss-Mahlen einen Anzug; beim Farbemahlen einen Anzug nebst Respirator; in den Kammern einen Respirator nebst Kopftuch.

2. Alles zum Verstäuben geneigte Blei, Bleiweiss u. s. w. ist sorgsam anzufeuchten.

3. Jeder Arbeiter muss, bevor er zum Frühstück, zum Mittagessen oder nach Hause geht, den Arbeitsanzug ablegen und an den Bade-Aufseher abgeben, jede Spur von Bleistaub von den Kleidern abbürsten, sich sorgsam in dem Waschraum waschen und darauf achten, dass kein Staub unter den Fingernägeln bleibt, sorgfältig seine Füsse in dem grossen Bottich waschen und dabei die von der Verwaltung gelieferten Handtücher, Bürsten und Seife benutzen.

4. Niemandem ist es unter irgend welchen Umständen gestattet, sich in dem Essraume zu waschen, umzuziehen oder daselbst Kleidungsstücke zurückzulassen, letztere müssen vielmehr in dem Kleiderraume bleiben.

5. Jeder Arbeiter muss, wenn er an einem Trockenofen beschäftigt ist, sich nach Beendigung der Arbeit, anderenfalls jede Woche einmal, nach Belieben auch öfter, baden; vor dem Bade muss er sich waschen.

6. Niemand darf den Essraum betreten, um eine Mahlzeit einzunehmen, ohne zuvor der Vorschrift 3 genügt zu haben.

7. Bier wird in folgender Weise vertheilt: 11 Uhr Vorm. bei den Oefen und beim Mahlen: Männer 1 Flasche, Frauen $^1/_2$ Flasche, 4 Uhr Nachm. bei den Trockenöfen: Männer 1 Flasche, Frauen $^1/_2$ Flasche; desgleichen beim Bleiweiss- und Farbe-Mahlen, bei Ueberschichten Männer 1 Flasche.

8. Um 11 Uhr 50 Min. ist die Arbeit zu unterbrechen, worauf sich jeder im Waschraume zu waschen, den Mund mit angesäuertem Wasser auszuspülen und etwas davon zu trinken hat; ferner haben sich die Arbeiter der Kammern, Trockenöfen und Walzwerke im Laboratorium ein Glas Milch zu holen.

9. Jeder Arbeiter von den Kammern, Oefen und Walzwerken hat, ehe er die Arbeit verlässt, ein Weinglas voll einer besonders präparirten Bittersalz-Lösung zu erhalten.

10. Jeder, der sich im Geringsten unwohl fühlt, hat sofort dem Aufseher Anzeige zu machen und sich einen Krankenschein zu holen; auch kann sich jeder Vormittags um 10 Uhr eine Dosis Glaubersalz geben lassen.

11. Rauchen ist durchaus verboten.

12. Jede Uebertretung dieser Vorschriften wird mit Geldstrafe bis zu 1 Pfd. Sterl., bezw. wenn der Arbeitgeber die Uebertretung begeht, bis zu 5 Pfd. Sterl. bestraft.

Wer die Plakate mit diesen Vorschriften abreisst, unleserlich macht oder dergl., wird mit Geldstrafe bis zu 5 Pfd. Sterl. bestraft.

13. Wer gegen diese Vorschriften verstösst oder andere an ihrer Erfüllung hindert, wird ausser nach 12. auch mit Entlassung aus der Arbeit bestraft.

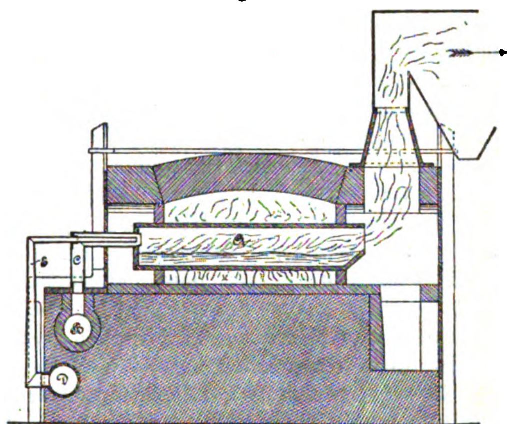
---

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1888.

Zink- und Quecksilberverbindungen.

Zur Herstellung von Zinkweiss empfiehlt C. Freytag (D. R. P. Nr. 42 564) Retorten *A* (Fig. 140) von ovalem Querschnitt, welche an der Vorderseite mit abnehmbaren Deckeln verschlossen, am anderen Ende dagegen für den Austritt der Zinkdämpfe geöffnet sind. Die Retorte wird mit Rohzink beschickt und von aussen bis zur Weissglut erhitzt. In dem Deckel befindet sich eine Oeffnung zum Durchstecken des Flammrohres *C*, welches der Retorte aus dem Generator von *B* aus Koksgase zuführt. Es wird ein besonderes Luftzuführungsrohr *E*, welches durch den Kanal *D* mit der äusseren Luft verbunden ist, in den Deckel der Muffel eingeschaltet, und zwar am zweckmässigsten in das Gasflammrohr *C*. Durch die hierdurch bewirkte reichliche Luftzuführung wird erreicht, dass ebensowohl eine schnellere Oxydation des Zinkes, als auch eine vollständige Verbrennung der unreinen Koksgase stattfindet. Das erhaltene Produkt soll tadellos rein sein.

Fig. 140.



Die maassanalytische Bestimmung von an Säuren gebundenem Zinkoxyd gelingt nach R. Benedikt und M. Cantor[1]) leicht in folgender Weise: Die stark verdünnte Lösung des Zinksalzes (etwa 0,1 Grm. Zinkoxyd in 50 Kubikcentim. Wasser) wird mit Phenolphtaleïn und dann mit titrirter Natronlauge bis zur intensiven Rothfärbung versetzt. Dann lässt man noch einige Kubikcentimeter Natronlauge hinzufliessen, kocht einige Minuten und titrirt mit Salzsäure zurück. Den Farbenumschlag erkennt man am deutlichsten nach dem Absetzen des Niederschlages. Der Titer der Natronlauge gegen Salzsäure ist mit Phenolphtaleïn gestellt. — Aus allen Zinkverbindungen, Zinkerzen u. dgl. scheidet man das Zink in gewöhnlicher Weise von den anderen Oxyden und fällt es als basisches Zinkcarbonat, welches dann titrirt wird. Dadurch erspart man das Trocknen des Niederschlages, das lästige Einäschern des mit salpetersaurem Ammon befeuchteten Filters, zwei Wägungen und endlich die Prüfung des ge-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 236.

glühten Zinkoxydes auf Alkalisalze und Kieselsäure. — In Zinksalzen lässt sich unter Anwendung von Methylorange als Indicator sowohl der Gehalt an freier Säure als an freiem Zinkoxyd ermitteln, wobei wir die basischen Salze als Verbindungen der normalen Salze mit freiem Zinkoxyd betrachten. — Endlich lässt sich der Gesammtgehalt von Zinksalzlösungen an Zinkoxyd durch Titration unter Anwendung von Phenolpthaleïn rasch bestimmen, wenn man die Flüssigkeit zuerst mit Methylorange als Indicator neutralisirt und dann in der angegebenen Weise mit Natronlauge titrirt.

Die elektrolytische Fällung des Quecksilbers aus Lösungen (Harn u. dgl.) beschreibt C. H. Wolff[1]).

Uebergiesst man nach C. Denner[2]) Schwefelquecksilber mit einigen Kubikcentimetern Schwefelkohlenstoff und fügt man dann eine Lösung von Jod in Kaliumjodid hinzu, so vollzieht sich eine Reaction nach folgender Gleichung: $HgS + 2J + 2JK = HgJ_2, 2KJ + S$. Bedient man sich eines Ueberschusses titrirter Jodlösung und misst die unverbrauchte Menge mit unterschwefligsaurem Natron zurück, so erfährt man die Menge des vorhandenen Schwefelquecksilbers. Dieses Verfahren eignet sich zu einer raschen und bequemen Bestimmung des Sublimates in Verbandstoffen.

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids werden nach G. Kassner[3]) 50 Grm. des betreffenden Verbandstoffes, ohne dass derselbe erst zerschnitten oder zerzupft zu werden braucht, in eine trockene und starkwandige Porzellanschale gebracht, in dieser zunächst mit genau 500 Kubikcentim. kalten destillirten Wassers übergossen und mit einem unten flachen und breiten Pistill tüchtig, aber ohne Flüssigkeit zu verspritzen, durchgearbeitet. Hierauf giesst man genau 500 Kubikcentim. einer Lösung von 0,4 Grm. Brechweinstein und 1 Grm. phosphorsaurem oder an Stelle desselben 1 bis 2 Grm. essigsaurem Natron auf den Inhalt der Schale und setzt das Durcharbeiten der Substanzen mit der nöthigen Vorsicht fort. Man erhält auf diesem Wege eine sehr innige Vermischung und infolge des Zusatzes des Brechweinsteins eine milchige Trübung, hervorgerufen durch die in allen Theilen des Gemisches eintretende Zersetzung des Sublimats. Es bildet sich nämlich dabei ein höchst fein vertheiltes weisses Pulver, welches aber in seiner Hauptmenge von dem Gewebe bez. den Fasern des Verbandstoffes zurückgehalten und auf diesen niedergeschlagen wird. Man filtrirt jetzt von der Gesammtmenge der auf den Stoff gegossenen Flüssigkeit (nämlich 1 Liter) etwa 500 Kubikcentim. ab und titrirt dieselben mit $^1/_{10}$-normaler Jodlösung, nachdem man etwas frisch bereiteten Stärkekleister und eine hinreichende Menge doppeltkohlensauren Natrons zugegeben hatte. — Berechnet man die verbrauchte Anzahl der Kubikcentimeter der Jodlösung

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 294.
2) Pharm. Centralh. 1888 S. 207.
3) Archiv der Pharm. 226 S. 595; Pharm. Centralh. 1888 S. 34, 130 u. 265.

auf Brechweinstein, so erfährt man die Menge desselben, welche von dem aliquoten Theil von 0,4 Grm. noch im Filtrat übrig geblieben ist. Für diese Reaction gilt folgende Gleichung:



$$4HgCl_2 + Sb_2O_3 + 2H_2O = 4HCl + Sb_2O_5 + 4HgCl.$$

Die allmähliche Abnahme des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen beobachtete M. Haupt[1]). (Vgl. J. 1887. 598.)

O. Sasse[2]) schlägt vor, das Quecksilbersalz durch einen Ueberschuss von Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt in Jodkaliumquecksilberjodid überzuführen und den Ueberschuss des Jodkaliums mit Sublimatlösung von bekanntem Gehalt zurückzumessen. Zu dem Ende lässt er zunächst eine Quecksilberchloridlösung herstellen, welche genau 2 Grm. im Liter enthält, und den Wirkungswerth einer Jodkaliumlösung, welche 8 bis 9 Grm. im Liter enthält, auf dieselbe feststellen. Zu 10 Kubikcentim. der mit etwas Wasser verdünnten Jodkaliumlösung lässt man tropfenweise so lange von der Sublimatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschwenken noch röthlich gefärbt erscheint.

Zinn-, Arsen- und Antimonverbindungen.

Zur Herstellung von Metazinnsäure wird nach J. J. Hood und A. G. Salamon (Engl. P. 1886 Nr. 12 110) Zinn mit Schwefelsäure gekocht unter Zusatz von Natriumnitrat. Dieselbe soll zur Reinigung des Aluminiumsulfates von Eisen dienen.

Zinnchlorür siedet nach H. Bilz und V. Meyer[3]) bei 606°; die Dampfdichte führt zur Formel $SnCl_2$.

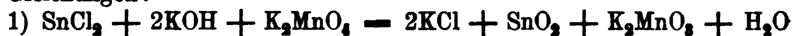
Die Löslichkeit des Zinnchlorürs in Wasser wird nach Engel[4]) durch Salzsäure nur dann erhöht, wenn viel Salzsäure verwendet wird; wenig Salzsäure vermindert die Löslichkeit.

Zinnchlorürtitrirung. Wird die nichtleuchtende Flamme eines Bunsen'schen Brenners durch eine Lösung betrachtet, welche geringe Mengen Eisenchlorid enthält, so erscheint sie grün; reducirt man jedoch das Chlorid, z. B. mit Zinnchlorür, und betrachtet nun die Flamme, so hat sie die gewöhnliche blaue Färbung. F. H. Morgan[5]) benutzt diesen Vorgang als Indicator bei Eisen-Zinntitrationen.

Zur maassanalytischen Bestimmung von Zinnoxydulverbindungen löst A. Jolles[6]) 0,2 bis 0,4 Grm. des zu prüfenden Zinnoxydulsalzes oder Zinns im Kohlensäurestrom in Salzsäure, bringt die so erhaltene klare Lösung in ein 250-Kubikcentim.-Kölbchen und füllt bis zur Marke auf. Bei metallischem Zinn setzt man behufs Erleichterung der Lösung Platinblech hinzu. Hierauf bringt

1) Pharm. Centralh. 1888 S. 457.
2) Pharm. Ztg. 1888 Nr. 104; Pharm. Centralh. 1888 S. 170.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 22.
4) Compt. rend. 106 S. 1398.
5) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 169.
6) Chemikerztg. 1888 S. 597.

man genau 5 oder 10 Kubikcentim. von der in einer Bürette enthaltenen Kaliummanganatlösung von bekanntem Titer in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen und setzt von der in einer Bürette enthaltenen Zinnchlorürlösung so lange unter Umschütteln hinzu, bis die klare gelblich-braune Farbe zum Vorschein gekommen ist. Die Reaction erfolgt nach den Gleichungen:



1) $SnCl_2 + 2KOH + K_2MnO_4 = 2KCl + SnO_2 + K_2MnO_3 + H_2O$



2) $K_2MnO_3 + H_2O = 2KOH + MnO_2$.

Doppelverbindungen des Antimonfluorids mit Alkalichloriden und Alkalisulfaten. Um die Uebelstände zu vermeiden, welche die Versendung von Antimonfluorid mit sich bringt, vermischt E. de Haën (D. R. P. Nr. 45 222 u. 45 224) das flüssige Antimonfluorid mit Alkalichloriden oder Alkalisulfaten und verdunstet zur Krystallisation. Wichtig sind namentlich: Antimonfluoridchlornatrium, $SbF_3 . NaCl$, mit einem Antimongehalt gleich dem von 61,5 Proc. Antimonoxyd, welches in Nadeln krystallisirt, aber auch drusenförmig auftritt und in Wasser leicht löslich ist. — Antimonfluoridchlorkalium, $SbF_3 . KCl$, mit 57,5 Proc. Antimonoxyd; zeigt schönstes Krystallisationsvermögen und bildet, namentlich wenn es in grösseren Mengen verarbeitet wird, prachtvolle Krystalle. Dieses Salz löst sich bei 24° zu 51 Th. in 100 Th. Wasser, bei Siedetemperatur nimmt Wasser das Dreifache seines Gewichtes davon auf. — Antimonfluoridchlorammonium, $SbF_3 . NH_4Cl$, mit 62,8 Proc. Antimonoxyd; setzt sehr gut ausgebildete Krystalle an, welche in Wasser ebenfalls leicht löslich sind. — Antimonfluoridschwefelsaures Natron, $SbF_3 . Na_2SO_4$, mit 45,5 Proc. Antimonoxyd, in kleinen Prismen krystallisirend. — Antimonfluoridschwefelsaures Kali, $SbF_3 . K_2SO_4$, mit 41,3 Proc. Antimonoxyd, krystallisirt drusenförmig. — Antimonfluoridschwefelsaures Ammonium, $SbF_3 . (NH_4)_2SO_4$, mit 46,94 Proc. Antimonoxyd; krystallisirt sehr leicht in Formen des hexagonalen Systems und gestattet, selbst durch Krystallisiren aus nicht ganz reinen Mutterlaugen eine vollkommen reine Verbindung abzuscheiden. In Wasser ist dies Salz aus der ganzen Gruppe am leichtesten löslich, indem bei 24° 1 Th. Wasser 1,4 Th. Salz, bei Siedetemperatur 1 Th. Wasser sogar 15 Th. Salz auflöst. — Das antimonfluoridschwefelsaure Ammonium dürfte hauptsächlich bestimmt sein, in der Färberei den Brechweinstein zu ersetzen, weil es als luftbeständiges, nicht hygroskopisches Salz ohne Krystallwasser leicht versendbar und für die Technik durch seine Billigkeit besonders geeignet ist, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	Antimonoxydgehalt Proc.	Verkaufspreis für 100 Kilogrm. Mark	Es kosten demnach 100 Kilogrm. Antimonoxyd Mark
Brechweinstein	43,46	230	529
Antimonoxalat	23,7	135	569
Antimonfluoridschwefelsaures Ammonium	46,94	150	319

Das Kaliumantimonoxalat, welches seit mehreren Jahren in den Handel gebracht wird, um als Ersatz für Brechweinstein in der Färberei zu dienen, wurde bekanntlich zuerst von N. Svenssen (1870) dargestellt. Das Salz hat nach Svenssen die Formel $Sb_2(C_2O_4)_3 . 3K_2C_2O_4 . 6H_2O$, es krystallisirt mit 12 Mol. Wasser, von denen es $6H_2O$ beim Trocknen verliert. Jedoch wird wohl allgemein angenommen, dass das im Handel vorkommende Produkt 12 Mol. Krystallwasser enthält [1]). Indessen krystallisirt dasselbe auch mit 8 Mol. Krystallwasser, wie durch eine Analyse eines von Rud. Koepp & Comp. erhaltenen Musters Kaliumantimonoxalat durch P. Gaedt [2]) bewiesen wird. Das Salz krystallisirte in grossen wasserhellen, gut ausgebildeten Krystallen von prismatischem Habitus, welche beim Stehen über Schwefelsäure verwitterten und langsam an Gewicht abnahmen. Trocknet man jedoch das feingepulverte Salz über Schwefelsäure, so entweicht rasch ein grosser Theil des Krystallwassers. (S. Färberei.)

Antimonkaliumoxalat des Handels hatte nach P. Kay [3]) die Zusammensetzung $K_4Sb_2(C_2O_4)_6 . 3H_2O$ und eine andere Probe $K_3Sb(C_2O_4)_3 . 6H_2O$.

Zur Herstellung von Antimonlactat, welches als Beize verwendet wird, will M. Kretzschmar [4]) klare Molke gähren lassen und dann unter Zusatz der erforderlichen Menge Kali Antimonoxyd darin auflösen.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure empfiehlt G. v. Knorre [5]) das Verfahren von Weller. Dasselbe beruht auf der von Bunsen beschriebenen Eigenschaft des Antimonpentachlorids, in salzsaurer Lösung mit Jodkalium erwärmt Jod abzuscheiden und in das Trichlorid überzugehen:



$$SbCl_5 + 2KJ = SbCl_3 + 2KCl + 2J.$$

Man bringt die Antimonsäure bez. das antimonsaure Salz in das Destillirkölbchen des bekannten Bunsen'schen Chlordestillationsapparates, setzt Salzsäure und Jodkalium in genügender Menge hinzu und destillirt das ausgeschiedene Jod unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, insbesondere guter Abkühlung der Vorlage, in verdünnte Jodkaliumlösung über. Nach 5 bis 10 Minuten ist alles Jod übergetrieben und die Flüssigkeit im Kolben nur noch schwach gelblich gefärbt. Darauf titrirt man das Jod mittels Natriumthiosulfat und berechnet daraus den Gehalt an Antimonsäure (4J entsprechen Sb_2O_5). Selbstverständlich dürfen keine anderen, Jod aus Jodkalium ausscheidenden Stoffe zugegen sein, wie Arsensäure oder Eisenoxyd. — Um im Britanniametall das

1) Vgl. J. 1885. 984. — Als Formel für das oxalsaure Antimonoxyd-Kali wird stets $Sb(C_2O_4K_2) . 6H_2O$ angegeben, was der verdoppelten Formel $Sb_2(C_2O_4)_3 . 3K_2C_2O_4 . 12H_2O$ entspricht.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 509.

3) Chemic. News 57 S. 193.

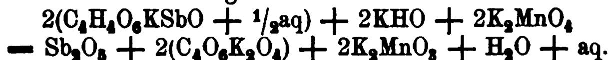
4) Chemikerztg. 1888 S. 943.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 155.

Antimon zu bestimmen, löst Herroun (Chem. N. 45 S. 101) die feinvertheilte Legirung in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, kocht, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, setzt nach dem Abkühlen Jodkalium im geringen Ueberschuss hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Von Knorre wurden abgemessene Mengen einer Lösung von antimonsaurem Kalium von bekanntem Gehalt mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, erwärmt, bis das ausgeschiedene Antimonsäurehydrat sich klar gelöst hatte und nach dem Abkühlen mit Jodkalium versetzt. Versucht man nun das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung zu titriren, indem man die letztere hinzufliessen lässt, bis Entfärbung eingetreten ist, so zeigt sich, dass nach einigen Augenblicken die zuerst farblose Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung von Jod wieder gelb gefärbt ist; die Gelbfärbung verschwindet zwar auf erneuten Zusatz von Natriumthiosulfat, kehrt aber bald wieder, und diese Erscheinung wiederholt sich ziemlich oft, so dass es kaum möglich ist, den Endpunkt der Reaction scharf zu fassen. Es ergibt sich daraus, dass in der Kälte die Umsetzung zwischen Antimonpentachlorid und Jodkalium keine vollständige ist, oder wenigstens nur langsam erfolgt. — Versucht man von vornherein einen geringen Ueberschuss von Natriumthiosulfat hinzuzugeben und denselben nach Zusatz von Stärkekleister mit Jodlösung zurückzutitriren, so erhält man ebenfalls keine scharfen Zahlen, sondern meistens ergibt sich der Antimongehalt etwas zu gering. — Ferner versuchte er die mit Salzsäure angesäuerte, antimonsäurehaltige Flüssigkeit mit Jodkalium zu versetzen, das ausgeschiedene Jod wegzukochen und darauf nach dem Uebersättigen mit Natriumbicarbonat das gebildete Antimonchlorid wie gewöhnlich mit Jodlösung zu titriren; indessen ergab sich der Antimongehalt auf diese Weise fast immer zu niedrig; wenn auch einige Versuche gut stimmende Zahlen lieferten, so gelang es ihm bis jetzt noch nicht, die Methode so abzuändern, dass das Ergebniss derselben stets befriedigend ausfiel. — Anscheinend liegen in der Literatur bis jetzt darüber keine oder nur vereinzelte Angaben vor, ob sich Antimonsäure durch Schwefligsäure bequem zu Antimonoxyd reduciren lässt; er fand nur eine diesbezügliche Angabe von E. Fleischer. Derselbe sagt in seinem Lehrbuch der Titrirmethode (II. Aufl. 1876, S. 306) bei der Analyse von Letternmetall: „Man erwärmt die durch Salpetersäure und Weinsäure erhaltene Auflösung, fügt einige Stückchen schwefligsaures Natron hinzu und erhitzt so lange in einer Abdampfschale, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollständig verschwunden ist.“ Darauf entfernt man das Blei durch Schwefelsäure und titrirt im Filtrat das Antimon (nach Uebersättigung mit Natriumbicarbonat) mit Jodlösung. — Zur Prüfung der Reduction mittels Schwefligsäure wurden 50 Kubikcentim. einer Lösung von antimonsaurem Kalium, enthaltend 0,2392 Grm. Sb_2O_5, in einer Porzellanschale mit Salzsäure stark angesäuert, ein beträchtlicher Ueberschuss von Natriumsulfit hinzugefügt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Geruch nach Schwefligsäure nicht mehr wahrgenommen werden konnte.

Nach dem Uebersättigen mit Natriumbicarbonat wurden durch Titration mittels Jodlösung nur 0,1649 Grm. Sb_2O_3 und bei einem zweiten ebenso ausgeführten Versuche 0,2291 Grm. Sb_2O_3 gefunden. Man sieht demnach, dass auf diese Weise nur schwerlich, oder wenigstens nie mit Sicherheit eine vollständige Reduction der Antimonsäure durch Schwefligsäure zu erlangen sein dürfte. — Bei weiteren Versuchen wurden 100 Kubikcentim. einer Kaliumantimonatlösung (enthaltend 0,1450 Grm. Antimon) in eine Stöpselflasche von etwa 200 Kubikcentim. Inhalt gebracht, mit überschüssiger concentrirter Natriumsulfitlösung versetzt und mit Salzsäure stark angesäuert. Nach dem Zubinden des Glasstöpsels mit Bindfaden wurde die Flasche $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade auf 100° erwärmt, darauf die erkaltete Flüssigkeit in eine Porzellanschale gespült und eingedampft, bis der Geruch nach Schwefligsäure nicht mehr wahrnehmbar war; alsdann wurde mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Jodlösung titrirt. Verbraucht wurden 26,65 Kubikcentim. Jodlösung (1 Kubikcentim. = 0,005491 Grm. Sb), entsprechend 0,1463 Grm. Antimon (statt 0,1450 Grm.). Bei einem zweiten ebenso ausgeführten Versuch wurden 26,70 Kubikcentim. Jodlösung verbraucht (entsprechend 0,1466 Grm. Antimon). — Wie Knorre sich später überzeugte, erzielt man auch eine vollständige Reduction, wenn man zu der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung, welche sich im geräumigen Erlenmeyerschen Kolben befindet, allmählich in kleinen Portionen eine concentrirte Natriumsulfitlösung hinzugibt und darauf stark kocht, bis alle Schwefligsäure entfernt ist; nach dem Erkalten wird mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Jodlösung titrirt. Da beim Uebersättigen mit Natriumbicarbonat leicht Verluste durch Verspritzen eintreten, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise: Zur sauren Flüssigkeit fügt man einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung, darauf Kalilauge bis zur Rothfärbung, schliesslich Weinsäurelösung, bis die Flüssigkeit farblos geworden und übersättigt dann erst mit Natriumbicarbonatlösung. — Als die besten Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure ist das von A. Weller und das zuletzt beschriebene (Reduction der Antimonsäure durch Schwefligsäure zu Antimonoxyd und Titration mit Jodlösung) zu bezeichnen.

Zur maassanalytischen Bestimmung von Antimonoxydverbindungen und Arsenigsäure empfiehlt A. Jolles[1]) die Titration mit Kaliummanganat:



$$2(C_4H_4O_6KSbO + {}^1/_2aq) + 2KHO + 2K_2MnO_4$$
$$= Sb_2O_5 + 2(C_4O_6K_2O_4) + 2K_2MnO_3 + H_2O + aq.$$

Zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure bringt Derselbe[2]) die Probe in ein 250-Kubikcentim.-Kölbchen, setzt eine genügende Menge Salzsäure hinzu und fügt zu der stark sauren Lösung allmählich eine concentrirte Natriumsulfitlösung hinzu. Den

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 160.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 261.

Ueberschuss der Schwefligsäure entfernt man vollends durch Kochen, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf. Alsdann titrirt man mittels der alkalischen Kaliummanganatlösung, wobei man Sorge tragen muss, dass der Kaligehalt der abgemessenen Kubikcentim. der Manganatlösung grösser ist, als der etwaige Salzsäuregehalt der zugefügten Kubikcentim. der Antimonoxydlösung.

Die Bildung und mikroskopische Untersuchung des Schweinfurter Grüns beschreibt sehr ausführlich H. Sattler[1]). Eine Lösung von Kupfervitriol mit arsenigsaurem Alkali versetzt bildet einen Niederschlag von $CuAsO_3H + x\,aq$ durchsetzt mit Körnchen von Arsenigsäure. Die Niederschläge sind, wenn ausgewaschen und getrocknet, unter dem Namen Scheel'sches Grün, auch Mineralgrün, bekannt. Ihr Uebergang in Schweinfurtergrün erfolgt, wenn sie noch frisch mit Essigsäure übergossen werden oder bei Anwendung von Grünspahn, wenn sie in ihrer Mutterlauge gelassen werden. — Den Vorgang mikroskopisch zu beobachten gelang am besten, wenn ein Tröpfchen Niederschlag an ein Deckglas gehängt, mit etwas Wasser verdünnt und dann über den hohlgeschliffenen Objektträger gelegt wurde, welcher verdünnte Essigsäure enthielt, und zwar zweckmässig nicht über 5 Proc., da bei stärkerer Säure zu leicht ganze Auflösung des Niederschlags ohne Grünbildung stattfindet. Die von Anfang an beobachtete Form ändert sich nicht mehr wesentlich beim weiteren Wachsthum in ihrer Struktur. Auch das Zusammentreten von Arsenikkörnchen kann beobachtet werden, es bilden sich dann zusammenhängende Körner; dieselben entstehen auch, wenn Grünkörner sehr nahe aneinander liegen, so dass sie sich beim fortschreitenden Wachsthum berühren; je früher sie zusammenkommen, desto fester wird die Bindung in Folge der grösseren Berührungsfläche sein; dass mehrere Arsenikkörnchen zu einem einzigen Grünkorn zusammentraten, wurde nicht beachtet. — Gleichzeitig mit dem Wachsthum der Körner findet eine Abnahme des amorphen Niederschlages statt, bis derselbe schliesslich vollständig gelöst ist. Der Vorgang ist also der, dass die Essigsäure amorphes basisches Arsenit auflöst und dass aus dieser Lösung die Elemente des Kupfers, der Arsenigsäure und der Essigsäure sich als Grün an ein Arsenikkörnchen anlagern. Da zur Ueberführung von 4 Mol. CuO in Grün 2 Mol. Essigsäure ($C_2H_4O_2$) nöthig sind, zur Lösung von 4 Mol CuO aber wenigstens 8 Mol., um Grünspahn zu bilden, noch mehr aber nöthig sind um Kupferarsenit in Lösung zu halten, wie die Thatsache beweist, dass in Grünspahnlösung durch Arsenigsäure ein Niederschlag erzeugt wird, zur technischen Erzeugung von Grün aber annähernd 2 Mol. Essigsäure verwendet werden, so kann immer nur ein Theil Kupferniederschlag in Lösung gehen. Aus dieser Lösung aber, welche neben freiem Arsenik Kupfer und Essigsäure ungefähr im Grünspahnverhältniss enthält, krystallisirt das Kupfer aus in Verbindung mit Arsenik und nur dem vierten Theil der Essigsäure, wie im Grünspahn auf

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *35.

die gleiche Menge Kupfer vorhanden ist; es wird also immer wieder Essigsäure frei, die den Process zu Ende führt. — Von dem Augenblicke an, wo zum Kupferniederschlag Essigsäure kommt, gleicht das Braconnot'sche Verfahren demjenigen mit Grünspahn, bei welch letzterem zuerst ebenfalls basisches Arsenit entsteht. Nur haben wir bei diesem eine an Essigsäure reichere Lösung, die schon mit Kupfer und Arsenik gesättigt ist, weshalb die Grünbildung hier schneller vor sich geht und auch sicherer. Man kann frisch gefällten derartigen Niederschlag ebenfalls sehr schön mikroskopisch verfolgen. — Um festzustellen, ob eine amorphe Modification des Grüns existirt, wurde der Niederschlag, nachdem er theilweise in Grün übergegangen war, ausgewaschen; hing noch eine Spur Essigsäure an, so konnte noch ein Fortgrünen bemerkt werden, bis dieselbe verbraucht war; war dagegen vollständig ausgewaschen, so änderte sich der Niederschlag nicht mehr. Demnach existirt ein amorpher Zustand des Grüns im festen Zustand nicht, sondern nur in Lösung. — Der Umstand, dass das Grün so leicht von einem Arsenikkörnchen aus krystallisirt, sowie das Vorkommen gleicher Kugelformen bei Arsenik und Grün machen für letzteres die rhombische Krystallform wahrscheinlich. — Die Erkenntniss des Verlaufs der Bildung des Schweinfurtergrüns und die mikroskopische Untersuchung der Niederschläge geben die Möglichkeit, die Erscheinungen zu erklären, welche bei der Bildung und Darstellung des Grüns beobachtet wurden, so z. B. warum Rühren vor Zugabe der Essigsäure der Farbe nicht schadet, dagegen nach Zusatz derselben; warum ausgewaschenes (bes. getrocknetes) arsenigsaures Kupfer nur sehr schwer grün wird u. s. f. 1. Der Arsenik scheidet sich bei den oben beschriebenen Fällungen stets amorph aus. Da krystallisirter Arsenik sich in Wasser zunächst als solcher löst, bei längerer Berührung damit, insbesondere beim Kochen, aber in die amorphe (glasige) Modification übergeht, so ist es jedenfalls nicht ohne Einfluss, wie der Arsenik beim Lösen behandelt wurde, und schon Kastner schrieb vor, die Lösung einige Stunden kochen zu lassen. 2. Das arsenigsaure Kupfer ist frisch gefällt in Essigsäure leicht löslich, um so leichter, je wasserhaltiger es ist. Bei längerem Stehen und beim Auswaschen wird es dichter, wie sich unter dem Mikroskop an der schärferen Umgrenzung und an der dunkleren Färbung der Flocken zeigt. Mit der Zeit, besonders wenn es getrocknet wird, geht es in einen krystallinischen Zustand über; dann ist es in Essigsäure nur schwer löslich unter Ausscheidung von krystallisirtem Arsenik und es ist technisch ein Grün nicht mehr daraus zu erhalten. Es geht wohl in solches über in dem Maasse, als der krystallisirte Arsenik in Berührung mit Wasser in amorphen übergeht, aber ausserordentlich langsam, bildet dabei einfache Krystalle von grossen Abmessungen, aber meist zerrissenen Rändern, die als Farbe keinen Werth haben. Von grosser Bedeutung ist die Beschaffenheit des Kupferarsenits in Bezug auf die Grösse seiner Flocken. Da dieselbe die Nahrung für die in ihr liegenden Arsenikkörnchen abgibt, so ist zur Erzielung eines gleichmässigen Grüns offenbar eine gleichmässige Ausbildung derselben

von Vortheil, wobei jedoch nicht minder die Lage der Arsenikkörnchen in Betracht kommt, da dieselben, meist an der Flocke haftend, sich nicht wegbewegen und deshalb, wenn sehr benachbart liegend, leicht zu Doppel- und mehrfachen Körnern Veranlassung geben. — Diese Verhältnisse sind nun ausschliesslich abhängig von den Bedingungen, unter welchen die Fällung vorgenommen wurde. Während bei diesen Niederschlägen zur Erzielung einer richtigen Umsetzung mechanische Bewegung nothwendig und vortheilhaft ist und auf den Ton des darzustellenden Grüns keinen bemerkenswerthen Einfluss ausübt, so ist dieselbe auf die Farbe von grossem Einfluss, wenn 3. die Bewegung nach Zufügung der Essigsäure stattfindet. Die Ursache der Erscheinung liegt in Folgendem: Sofort beim Hinzukommen der Essigsäure beginnt die Auflösung des Niederschlags. Wenn nun die Masse ruhig stehen bleibt, so krystallisiren Kupfer und Arsenik an die vorhandenen Krystallisationspunkte an in dem Maasse, als sie sich lösen. Wird dagegen die Masse in Bewegung gehalten, so wird aus dieser Lösung, die durch die nunmehr bessere Berührung mit dem Niederschlage schnell gesättigt sein wird, in Folge des Bestrebens der in Lösung gehaltenen Elemente, in den krystallisirten Zustand überzugehen, Grün auskrystallisiren auch an solchen Stellen, wo kein in Bildung begriffenes Korn sich befindet. Durch die Vermehrung der Körner muss dann natürlich eine Verringerung der Grösse des einzelnen eintreten und so eine hellere Farbe entstehen. — Dass Grün direkt aus Lösungen auskrystallisirt, zeigt z. B. das Verfahren von Liebig, der den ganzen Niederschlag in Essigsäure löst, bez. von derselben soviel zum Lösungswasser zusetzt, dass ein Niederschlag sich gar nicht sofort bildet. Das nach diesem Verfahren (durch Abdampfen) gewonnene Grün ist aber nicht schön zu nennen. Denn da, wie bei anderen Krystallisationen, die letztere mit Vorliebe an festen Körpern beginnt, z. B. an den Wandungen und dem Boden des Gefässes, so entstehen sowohl rundum nicht gleichmässig ausgebildete Krystalle, als auch sehr gern Krystallkrusten, und dass die letzteren zerrieben keine gute Farbe liefern können, geht aus dem bei den optischen Eigenschaften des Grüns Erwähnten hervor. — Wenn bei den aus Niederschlägen erzeugten Grünen Krustenbildung nicht oder nur in unbedeutender Menge stattfindet, so liegt dies an der Gegenwart des amorphen Kupferarsenits. Die darin eingebettet liegenden Körner können sich, so lange dasselbe nicht gelöst ist, nicht wegbewegen und wachsen deshalb einzeln aus; erst wenn die Flocke soweit gelöst ist, dass die Körner einander näher kommen (beim Zusammensinken der Masse), kann ein Zusammenkrystallisiren vor sich gehen, doch ist dann wiederum die Nahrung soweit verbraucht, dass dies nicht mehr vorkommt. Der Arsenitniederschlag spielt also hier eine wichtige Rolle. — Aus dem über die Fällung, die Beschaffenheit der Niederschläge und den Einfluss des Rührens Gesagten lassen sich folgende Grundsätze ableiten: 1. Die verhältnissmässige Gleichmässigkeit des Kornes hängt ab von der Art der Fällung des Kupferarsenits. 2. Die absolute Grösse des Kornes hängt ab vom Rühren in Gegenwart der

Essigsäure. — Wenn diesen beiden Sätzen gemäss leichter zu arbeiten ist bei vorhergehender Fällung und nachträglichem Essigsäurezusatz, so erschwert es die Sache sehr, wenn gemischtes Verfahren angewendet wird, und es ist Sache der Praxis, hier das Richtige zu treffen. Bei der Bedeutung, welche die physikalischen Zustände und die mechanische Bewegung bei der Fabrikation des Schweinfurtergrüns haben, so zwar, dass die chemischen Verhältnisse fast erst in zweiter Linie kommen, ist es klar, dass nach einer gegebenen Vorschrift ausserordentlich verschiedene Resultate erhalten werden können, und dass die Vorschriften einer Fabrik, wonach dieselbe ausgezeichnete Resultate erhält, für eine andere ganz werthlos sein können.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsen in Geweben und Tapeten wurden von R. Fresenius und E. Hintz[1]) 25 Grm. (oder etwa 2000 Quadratcentim.) Zeug zerschnitten, in einer tubulirten, etwa 500 Kubikcentim. fassenden Retorte mit 250 Kubikcentim. conc. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. übergossen. Der Hals der Retorte war im stumpfen Winkel gebogen und dieselbe so aufgestellt, dass der an den Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts, der andere dagegen schräg abwärts gerichtet war. Dieser letztere war mit einem Kühler verbunden, dessen Kühlrohr luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 700 bis 800 Kubikcentim. Inhalt führte. Die Vorlage wurde mit etwa 200 Kubikcentim. Wasser beschickt und war, um sie abzukühlen, in ein grösseres, mit Wasser gefülltes Gefäss eingetaucht; mit der Vorlage war durch den Tubus derselben eine etwas Wasser enthaltende Péligot'sche Röhre verbunden. — Nach etwa einstündigem Digeriren des Stoffes mit der concentrirten Salzsäure brachte man 5 Kubikcentim. einer kalt gesättigten, wässrigen Eisenchlorürlösung in die Retorte, setzte den Glasstopfen derselben unter Anwendung von Vaselin luftdicht schliessend in den Tubulus ein und erwärmte nun zunächst gelinde. Nachdem das überschüssige Chlorwasserstoffgas übergangen war, steigerte man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit in's Kochen kam und setzte dies fort, bis starkes Schäumen eine weitere Destillation unmöglich machte. Es gelingt so fast stets mehr als $^2/_3$ der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit abzudestilliren. Nach dem Erkalten fügte man nochmals 100 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. zu dem Inhalt der Retorte und destillirte in gleicher Weise möglichst weit ab. In diesem zweiten Destillat sind bei den kleinen zu bestimmenden Mengen nur noch sehr geringe Arsenmengen vorhanden. — Die beiden durch organische Stoffe braun gefärbten Destillate wurden mit dem Inhalt der Péligot'schen Röhre vereinigt und auf etwa 800 Kubikcentim. verdünnt. In diese Flüssigkeit leitete man dann anfangs unter gelindem Erwärmen, zuletzt in der Kälte, Schwefelwasserstoff und liess etwa 12 Stunden stehen. — Der Niederschlag wurde zur Zerstörung der mitgefällten organischen Stoffe auf Asbest in einem mit Hahn versehenen

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 179.

Trichter gesammelt, etwas ausgewaschen und nach Schliessen des Hahnes mit Bromsalzsäure übergossen. Die erhaltene Lösung liess man in den Fällungskolben abfliessen, um das an den Wandungen haftende Arsen zu lösen, dann wurde nochmals mit Eisenchlorür destillirt, und gelang es jetzt bis auf einen ganz kleinen Rest abzudestilliren, so dass in der Regel mit einer einmaligen Destillation alles Arsen in das Destillat übergeführt wird. — Der Inhalt der Vorlage und des Péligot'schen Rohres lieferten nun, wie zuvor mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, reines Arsentrisulfid. Letzteres wurde auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt, zunächst vollständig mit Wasser und schliesslich, zur Entfernung beigemengten Schwefels, auf einander folgend wiederholt mit absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen. Versuche zeigten, dass das Verfahren genaue Ergebnisse liefert.

Bekanntmachung, betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn. Vom 10. April 1880 [1]). (Vgl. J. 1887. 603.)

Anlage. Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn (§ 1 Abs. 3, § 7 Abs. 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887).

A. Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- oder Genussmitteln (§ 1 des Gesetzes). I. Feste Körper.

1) Bei festen Nahrungs- oder Genussmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 Grm. in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist so viel des Abschabsels in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 Grm. des Nahrungs- oder Genussmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an geringeren Mengen vorgenommen werden.

2) Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zertheilen, und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messenden Menge reiner Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spec. Gew. und so viel destillirtem Wasser zu versetzen, dass das Verhältniss der Salzsäure

1) Auf Grund der Vorschriften im § 1 Absatz 3 und § 7 Absatz 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887 (R.-G.-Bl. S. 277) bestimme ich, dass bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in den zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln verwendeten Farben und bei der Ermittelung des Arsengehalts der unter Benutzung arsenhaltiger Beizen hergestellten Gespinnste und Gewebe nach Maassgabe der beiliegenden Anleitung zu verfahren ist.

Berlin, den 10. April 1888.

Der Stellvertreter des Reichskanzlers.
von Boetticher.

zum Wasser etwa wie 1 zu 3 ist. In der Regel werden 25 Kubikcentim. Salzsäure und 75 Kubikcentim. Wasser dem Zweck entsprechen. — Man setzt nun 0,5 Grm. chlorsaures Kalium hinzu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kalium zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im Ganzen 2 Grm. des Salzes dem Zweck entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so fügt man nochmals 0,5 Grm. chlorsaures Kalium hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter, lässt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 Kubikcentim. völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter sammt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 Kubikcentim. und vereinigt diese Flüssigkeit sammt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit mindestens das Sechsfache der angewendeten Salzsäure betragen muss. Wenn z. B. 25 Kubikcentim. Salzsäure verwendet wurden, so muss das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 Kubikcentim. betragen.

3) Man leitet nun durch die auf 60 bis 80° erwärmte und auf dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit 3 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, lässt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselben enthaltende Kochflasche, mit Filtrirpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stunden an einen mässig warmen Ort.

4) Ist ein Niederschlag entstanden, so ist derselbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mässig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 Kubikcentim. Schwefelammonium, 2 Kubikcentim. Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spec. Gew. und 15 Kubikcentim. Wasser dem Zweck entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 Centim. Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur Trockne. Das nach der Verdampfung Zurückbleibende übergiesst man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 Kubikcentim. rother, rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hierbei einen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muss er von Neuem so lange der Ein-

wirkung von rother, rauchender Salpetersäure ausgesetzt werden, bis er in feuchtem Zustande gelb erscheint.

5) Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem kohlensaurem Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagirt, fügt 2 Grm. eines Gemenges von 3 Th. kohlensaurem mit 1 Th. salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so dass eine gleichartige, breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weisse Masse. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist[1]).

6) Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtrirt durch ein nasses Filter. Ist Zinn zugegen, so befindet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weissen Zinnoxyds, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrat erhalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muss berücksichtigt werden, dass auch in das Filtrat kleine Mengen Zinn übergegangen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschflüssigkeit so weit ein, dass das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 Kubikcentim. beträgt, und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagirt. Sollte hierbei ein geringer Niederschlag von Zinnoxydhydrat entstehen, so filtrirt man denselben ab und wäscht ihn wie oben angegeben aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergl. Nr. 10.

7) Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdänsaures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmen von Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung, welche etwa 15 Kubikcentim. betragen wird, in einem Kochfläschchen mit etwa gleichem Raumtheile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure[2]) und lässt zunächst 3 Stunden ohne Erwärmen stehen. Enthielte nämlich die Flüssigkeit in Folge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoff-Niederschlages etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdänsaures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8) Die klare bezw. filtrirte Flüssigkeit erwärmt man auf dem Wasser-

---

1) Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so rührt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

2) Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Th. Molybdänsäure in 4 Th. Ammoniak von etwa 0,96 spec. Gewicht löst und die Lösung in 15 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht giesst. Man lässt die Flüssigkeit dann einige Tage in mässiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nöthig, klar ab.

bade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat[1]). Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weisse Molybdänsäure ausscheidet. Man giesst die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlage ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Th. Molybdänlösung, 20 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 80 Th. Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmen in 2 bis 4 Kubikcentim. wässeriger Ammonflüssigkeit von etwa 0,96 spec. Gew., fügt etwa 4 Kubikcentim. Wasser hinzu, giesst, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt $^1/_4$ Raumtheil Alkohol und dann 2 Tropfen Chlormagnesium-Chlorammonium-Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weisses, mehr oder weniger krystallinisches arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltriren und mit einer möglichst geringen Menge einer Mischung von 1 Th. Ammoniak, 2 Th. Wasser und 1 Th. Alkohol auszuwaschen ist.

9) Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Objektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wässriger Ammonflüssigkeit von 0,96 spec. Gew.; ist Arsen vorhanden, so muss sich in der Berührungszone ein rothbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden. Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wässriger Ammonflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, der, unter dem Mikroskop betrachtet, sich als aus spiessigen Kryställchen bestehend erweist.

10) Zum Nachweise des Zinns ist das, oder sind die das Zinnoxyd enthaltenen Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen[2]). Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 Milligrm. beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Oeffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strom reinen, trocknen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinkoxyd reducirt ist. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt

---

1) Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

2) Sollte der Rückstand in Folge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbad zur Trockne, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt erst dann.

es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spec. Gew. in den unteren Theil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, dass die Salzsäure im Schiffchen mit dem reducirten Zinn in Berührung kommt, und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, bringt nöthigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff, und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure oder Chlorwasser. — Bleibt beim Behandeln des Schiffchen-Inhalts ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelées u. dgl.

11) Von Flüssigkeiten, Fruchtgelées und dergleichen ist eine solche Menge abzuwägen, dass die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 Grm. beträgt, also z. B. von Himbeersyrup etwa 30 Grm., von Johannisbeergelée etwa 35 Grm., von Rothwein, Essig oder dergleichen etwa 800 bis 1000 Grm. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12) Fruchtsäfte, Gelées und dergleichen werden genau nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. behandelt; dünne, nichtsauer reagirende Flüssigkeiten concentrirt man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium u. s. w.; dünne, sauer reagirende Flüssigkeiten aber destillirt man bis auf einen geringen Rückstand ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. — In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und vereinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach Nr. 3 zu erhaltenden.

B. Verfahren zur Feststellung des Arsengehalts in Gespinnsten oder Geweben (§ 7 des Gesetzes).

13)[1]) Man zieht 30 Grm. des zu untersuchenden Gespinnstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, drei bis vier Stunden lang mit destillirtem Wasser bei 70 bis 80° aus, filtrirt die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 Kubikcentim. ein, lässt erkalten, fügt 5 Kubikcentim. reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparat unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen. — Wird

---

1) Es bleibt dem Untersuchenden unbenommen, vorweg mit dem Marsh'schen Apparate an einer genügend grossen Probe festzustellen, ob überhaupt Arsen in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden ist. Bei negativem Ausfalle eines solchen Versuches bedarf es nicht der weiteren Prüfungen nach Nr. 13 u. s. w., 16 u. s. w.

ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

14) Ist der Versuch unter Nr. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 Grm. des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

15) Wenn die nach Nr. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Falle der Nr. 14 auch an einem Theile des nach No. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

16) Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulirte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 Kubikcentim. Inhalt zu bringen und mit 100 Kubikcentim. reiner Salzsäure von 1,19 spec. Gew. zu übergiessen sind. . Der Hals der Retorte sei ausgezogen und in stumpfem Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, dass der an den Bauch stossende Theil des Halses schief aufwärts, der andere Theil etwas schräg abwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen Kühlapparates und schliesst die Berührungsstelle mit einem Stücke Kautschukschlauch. Die Kühlröhre führt man luftdicht in eine tubulirte Vorlage von etwa 500 Kubikcentim. Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 Kubikcentim. Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Péligot'schen Röhre.

17) Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 500 Kubikcentim. einer aus Krystallen bereiteten, kalt gesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorid in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit in's Kochen kommt und destillirt, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man lässt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 Kubikcentim. der Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in die Retorte und destillirt in gleicher Weise ab.

18) Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalt der Péligot'schen Röhre, verdünnt mit destillirtem Wasser etwa auf 600 bis 700 Kubikcentim. und leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

19) Nach 12 Stunden filtrirt man den braunen, zum Theil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlags schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Be-

decken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglas mit wenigen Kubikcentimetern Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spec. Gew. hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Oeffnen des Hahns in den Fällungskolben abfliessen, an dessen Wänden häufig noch geringe Antheile des Schwefelwasserstoff-Niederschlages haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. aus.

20) In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im übrigen dem in Nr. 16 beschriebenen gleichen Destillirapparates, destillirt, wie in Nr. 17 angegeben, ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in die Retorte und destillirt wieder ab.

21) Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destillirtem Wasser auf etwa 700 Kubikcentim., leitet Schwefelwasserstoff wie in Nr. 18 angegeben ein, filtrirt nach 12 Stunden das etwa niedergefallene Dreifach-Schwefelarsen auf einem, nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° getrockneten und gewogenen Filterchen ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° und wägt.

22) Man berechnet aus dem erhaltenen Dreifach-Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des nach Nr. 14 festgestellten Flächeninhalts der Probe, die auf 100 Quadratcentim. des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

Zur Bestimmung von Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff leitet O. Brunn[1]) die Gase über Jod, welches nur den Arsenwasserstoff quantitativ zersetzt.

Borsäure und Borate.

Boraxfabrikation aus Boronatrocalcit. Nach F. Witting[2]) wird der in Deutschland hergestellte und verbrauchte Borax jetzt fast ausschliesslich aus dem Boronatrocalcit gewonnen. Das ungerechte Vorurtheil, welches jahrelang dem in den Hamburger Raffinerien erzeugten Borax entgegengebracht wurde, ist nunmehr glücklich überwunden. Vier grosse Hamburger Raffinerien sind jetzt im flotten Betriebe, um die grossen Mengen Boronatrocalcit zu bewältigen, die von Südamerika nach Hamburg verschifft werden. Im Jahre 1887 wurden von Chile nach Hamburg direkt verladen: 5 743 400 Kilogrm. ent-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2546.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 483.

sprechend einem Werth von 1 300 910 Mark, von Argentinien: 627 200 Kilogrm. entsprechend einem Werth von 158 610 Mark. — Der Boronatrocalcit, schlechtweg Borkalk genannt, findet sich in unerschöpflichen Lagern auf dem Hochplateau der Cordilleren im Norden Chiles, in einer Höhe von etwa 3500 Meter. Ein mächtiges Lager ist seit mehreren Jahren in Ascotan, etwa 90 englische Meilen von dem chilenischen Hafen Antofagasta entfernt, erschlossen und liefert jetzt fast den gesammten in Hamburg zur Verarbeitung gelangenden Boronatrocalcit. Auch die via Rosario (Argentinien) ankommende Waare stammt aus der Nähe von Ascotan, aus einem Lager, welches bei Tucuman auf der argentinischen Seite der Cordilleren gelegen ist. — Mit der Verschiffung des Borkalks wurde Ende der 70er Jahre von einer chilenischen Gesellschaft in Valparaiso begonnen, nachdem die Versuche, mit englischer Soda Borax zu fabriciren, in einer, ganz nach dem im Muspratt angegebenen Modell, in Caldera, einem Hafenplatz an der Küste, erbauten grossen Fabrik kläglich gescheitert waren. Es wurde nunmehr mit der Ausfuhr des durch rohes Auswaschen etwas vom Kochsalz befreiten und getrockneten Borkalks begonnen und erreichte die Verschiffung in den Jahren 1883 und 1884 die Höhe von 3000 Tonnen. Der Kalk wurde nach Liverpool geschafft, aber nur der kleinste Theil in England verarbeitet, der meiste gelangte, auf diese Weise natürlich um Fracht und Spesen vertheuert, fast ausschliesslich nach Hamburg zur Verarbeitung an die dortigen Raffinerien. Der Gehalt dieses Borkalks schwankte zwischen 18 bis 24 Proc. an anhydrischer Borsäure. Im Jahre 1882 entschloss sich die Compagnie zur Errichtung einer Schwefelsäurefabrik, um mit dem vorhandenen, sehr billigen, 35 Proc. Schwefel haltenden Pyriten und Salpeter eine Kammersäure zu fabriciren und mit dieser den Boronatrocalcit aufzuschliessen. Statt des geringwerthigen Borkalks gelangte dann die krystallisirte Borsäure zur Verschiffung. Die Fabrik blieb aber nur bis zu Anfang des Jahres 1885 in Betrieb, da das rasche Fallen der Preise von 100 Mark und darüber auf 55 Mark für 100 Kilogrm. Borax bei dem vorliegenden Rohstoff von nur 20 Proc. Gehalt an anhydrischer Borsäure, dann auch die theuren Frachten keinen Gewinn mehr liessen. Vor Allem war es auch die in's Leben getretene thatkräftige Inangriffnahme des schon erwähnten, viel reicheren Lagers in Ascotan, welches einen Borkalk von durchschnittlich 34 Proc. anhydrischer Borsäure liefert, was bei jetzigen Preisen von Borax und Borsäure eine weitere Ausbeutung des Maricunga-Borkalklagers unmöglich machte. Dieses zur Richtigstellung der von Darapsky (J. 1887. 605) bezüglich der Fabrik in Caldera gemachten Angaben, die auf falschen Angaben beruhen. Auch die Angabe, dass Versuche angestellt seien, mit im Thale von Copiapó aufgesammelten Carbonaten Borax zu fabriciren, ist dahin richtig zu stellen, dass mit im Thale von Copiapó in der Nähe von Pouqiós sich findendem Natriumsulfat von einem englischen Sodatechniker in einer kleinen Versuchsanlage Proben gemacht wurden, Soda in solcher Rein-

heit zu fabriciren, als zur Boraxbereitung nöthig ist. Da aber das Glaubersalz (Thenardit) in ganz verschiedener Reinheit angeliefert wurde, fielen diese Versuche nicht günstig aus und wurden aufgegeben. — Der in Antofagasta verschiffte Borkalk geht direkt an das Syndicat für Boraxindustrie in Hamburg, dem die 3 Raffinerien Hell u. Sthamer, Morgenstern, Bigot u. Co. und Julius Grossmann angehören. Von diesem Syndicat wird auch an andere Raffinerien zu einem, je nach dem Marktpreise des Borax festgestellten Preise Borkalk abgegeben. Durch die Bildung des Syndicats sind die Preise für Borax wieder etwas besser geworden und halten sich jetzt seit 2 Jahren fest auf 60 bis 62 Mark für 100 Kilogrm., und werden diese Preise auch wohl so lange in Kraft bleiben, als ein so reicher Rohstoff aus Chile an den Markt gebracht werden kann. — Die Fabrikation von Borax aus Boronatrocalcit zerfällt in vier verschiedene Operationen: 1. Die Kochung des Borkalks mit Soda, 2. die Aufarbeitung der Rückstände (Schlamm), 3. die Feinkrystallisation, 4. die Aufarbeitung der Laugen. — 1. Die Kochung des Borkalkes mit calcinirter Soda wird in grossen Kesseln, welche mit einem starken Rührwerk versehen sind, bei direkter Dampfeinströmung vorgenommen. Der Borkalk wird zuvor grob gemahlen; man verwendet hierzu zweckmässig einen Desintegrator, der den Kalk so rasch er aufgeworfen wird, genügend zerkleinert liefert. 2500 Kilogrm. Kalk werden mit der 4 bis 5fachen Menge Wasser angerührt und, wenn der Brei in's Kochen geräth, die Soda allmählich zugefügt. Die Menge der Soda richtet sich nach dem Gehalt des Kalkes an Borsäure und Calciumsulfat, ist daher stets wechselnd. Der hohe Gehalt des Maricunga-Borkalks an Calciumsulfat ist auch mit ein Grund, dass der Ascotan-Kalk ihn vom Markte verdrängt hat, denn der Verbrauch an Soda stieg bei diesem Kalk bis auf 30 Proc. von angewandtem Kalk und die erhaltenen Mengen Natriumsulfat verschlechterten die Laugen und erforderten zur Beseitigung viel Arbeit und Dampf. — Es muss als Regel gelten, so viel Soda zuzusetzen, dass ein mässiger Ueberschuss vorhanden ist. Noch besser thut man, gleiche Theile calcinirter Soda und Natriumbicarbonat zu nehmen. Die Kochung verläuft schneller, ist schon nach 3 bis 4 Stunden beendet, wird flüssiger und man hat keine Schererei durch Stehenbleiben des Rührwerks in dem dicken Schlamm. Der Hauptgrund ist, dass die Laugen keine zu starke Alkalinität erhalten, wodurch bei der Krystallisation auch eine Bildung von Natriumborat vor sich geht:



$$Na_2B_4O_7 + Na_2CO_3 = 4NaBO_2 + CO_2.$$

Da das neutrale Borat nur 4 Mol. Krystallwasser enthält, so sind die durch Bildung dieses Salzes entstehenden Verluste sehr beträchtlich. Ebenso sehr hat man sich aber auch vor dem Gegentheil zu hüten. Eine ganz träge Krystallisation ist die Folge, wenn kein Ueberschuss von Carbonat in den Laugen vorhanden ist. — Beim Zusatz der Soda zu der Kochung tritt sehr häufig ein starkes Aufwallen der Masse ein, welches man durch sofortiges Abstellen des Dampfes, sowie durch Zusatz von

kaltem Wasser, welches stets zur Hand sein muss, aber leicht bekämpfen kann. Nachdem sich die Kochung in der Ruhe abgesetzt hat, wird die überstehende klare Lauge mittels eines Hebers oder durch sonst geeignete Vorrichtungen abgelassen und der Schlamm durch eine Filterpresse geschickt. Die Laugen werden in eiserne, viereckige Kasten von etwa 1000 bis 1500 Liter Inhalt in einem luftigen, kühlen Raume der Krystallisation überlassen. Die gewonnenen Laugen müssen durchschnittlich eine Concentration von 30 bis 35° Beaumé oder darüber haben. Es richtet sich dieser Concentrationsgrad wieder nach dem, den Boronatrocalcit in grösserer oder geringerer Menge begleitenden Gehalt an Calciumsulfat, welches in Natriumsulfat und Chlornatrium übergeführt wurde. — Der Rohborax ist nach 3 bis 4 Tagen in dicken Krusten an den Wandungen auskrystallisirt, auch auf dem Boden als Krystallgrus abgelagert. Der durchschnittliche Gehalt des Rohborax an reinem Natriumbiborat ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$) ist etwa 40 bis 50 Proc. Der Rest besteht aus etwa 40 Proc. Natriumsulfat und 10 Proc. Chlornatrium. Die Laugen können mehrere Male nacheinander zu den Kochungen verwandt werden; werden sie aber zu concentrirt, so thut man besser, sie einzudampfen. Die erste durch Abdampfung erhaltene Krystallisation enthält noch genügend Borax, um dem erhaltenen Rohborax zur weiteren Verarbeitung zugeführt zu werden. Die nun etwa 10 Proc. Borax haltenden weiteren Krystallisationen werden in einer weiter unten beschriebenen Weise behandelt, um den Borax nach Möglichkeit zu gewinnen und die Verluste auf ein Minimum zu beschränken. — 2. Die Aufarbeitung der Rückstände. Die Filterpresse liefert den Schlamm, welcher bei der Kochung entsteht, bereits in festen Kuchen, die aber noch eine Menge Mutterlauge einschliessen. Zur Auslaugung derselben bedient man sich entweder direkt der Filterpressen, welche zugleich mit Auslaugevorrichtung eingerichtet sind und in vorzüglicher Construction von Dehne, Hübner & Co. in Halle a/Saale geliefert werden, oder man laugt die Presskuchen mit heissem Wasser abermals aus. Eine gründliche Auslaugung des Schlamms ist aber mit ein grosser Factor zur Erzielung einer guten Ausbeute. Die erhaltenen Laugen werden durch Einengung der Krystallisation des Rohborax zugeführt. — 3. Die Feinkrystallisation. Um den erhaltenen Rohborax, 40 bis 50 Proc. Borax durchschnittlich haltend, in die reine Handelswaare überzuführen, nimmt man die Umkrystallisationen vor. Als Krystallisationsbottiche werden möglichst grosse, viereckige, eiserne Kasten benutzt, gewöhnlich 8 bis 10 Kubikm. fassend. Dieselben sind mit einer Holzwand umkleidet, ausserdem der Raum zwischen Bottich und Holzwand mit schlechten Wärmeleitern als Asche, Heu oder Sägemehl gut ausgefüllt. Dies geschieht, um eine möglichst langsame und vor Temperatureinflüssen möglichst geschützte Krystallisation einzuleiten und durchzuführen, da nur durch peinlichste Vermeidung einer unregelmässigen Erkaltung Krystalle von der nöthigen Härte und Grösse erzielt werden. — Die Auflösung des Rohborax nimmt man in soviel Wasser vor, dass eine kochende heisse

Lauge von 30° B., bei Verwendung reinen Wassers, zur Lösung erhalten wird. Man kann die sogen. Feinlauge mehrere Male zum Auflösen neuer Mengen von Rohborax verwenden und muss dann natürlich, je nach der eintretenden Anreicherung mit Natriumsulfat und Chlornatrium die Lauge hochgradiger anstellen. Durch vergleichende Auflösungen an Hand von Analysen kann man hier genau nach dem Gehalt die Feinlauge auf die zugehörigen Beaumégrade einstellen. — Man hat sich aber auch sehr zu hüten, die Laugen zu concentrirt anzuwenden, bez. bei mehrmaligem Gebrauche der Laugen zu Neuauflösungen werden zu lassen. Aus zu concentrirten heissen Laugen krystallisirt bei noch sehr hoher Temperatur octaëdrischer Borax aus, der nur 5 Mol. Krystallwasser enthält, was also einem bedeutenden Verluste an Borax-Ausbeute gleichkommt, da der prismatische Borax (die Handelswaare) mit $10H_2O$ krystallisirt. — Um das Eisen und Spuren organischer Substanz, die färbend auf den Borax wirken würden, zu beseitigen, bedient man sich des unterchlorigsauren Natriums. Chlorkalk wird mit Natriumcarbonatlösung digerirt und von der abcolirten Lauge so lange zugesetzt, bis die Boraxlauge wasserhell ist und keine Reaction mit Ferrocyankalium mehr gibt. Die heisse Lauge wird nun nach den Krystallisationsbottichen geschickt; man muss sorgen, dass die Bottiche möglichst ganz gefüllt sind und recht gut zugedeckt werden, da sonst zu schnelle Abkühlung eintreten würde. Nach 10 bis 14 Tagen, je nach Jahreszeit und Witterung, ist die Temperatur auf 33° gesunken und ist nun die Boraxkrystallisation beendet. Bei 33° beginnt auch das Natriumsulfat zu krystallisiren und muss daher bei dieser Temperatur die Lauge abgelassen werden. — Der an den Wandungen bei gut verlaufener Krystallisation in einer Stärke bis 20 Centim. und darüber angesetzte Borax wird mit reinem Wasser abgebraust, oder mittels eines Schwammes abgewaschen, um anhängende Tropfen von Mutterlauge sorgfältig und vollständig zu entfernen. Man kann durch Anschlagen mit einem Hammer die Krusten mit Leichtigkeit losbrechen. In einer Trockenkammer in Körben bei einer Temperatur von 30° trocknet der Borax in 24 Stunden vollständig ab und wird dann durch Putzen von den an der Unterseite vorkommenden Schmutztheilchen befreit und durch Verlesen von kleinen, nicht ausgebildeten Krystallen und Grus gesondert. Er kommt in mit blauem Papier ausgeschlagenen Fässern von 3 bis 400 Kilogrm. Inhalt in den Handel. — 4. Die Aufarbeitung der Laugen. Ein wichtiger Punkt der ganzen Fabrikation ist auch die rationelle Aufarbeitung der grossen Laugenmengen, welche die Roh- und Feinkrystallisationen liefern. Da aus den schon angeführten Gründen die Laugen nicht zu oft zu Neukochungen benutzt werden dürfen, weil sie sich zu sehr mit Natriumsulfat und Chlornatrium anreichern, so müssen grosse Abdampfpfannen aufgestellt werden, um die anlangenden Mengen zu bewältigen. Gewöhnlich wird hier bei der Einrichtung der Fabriken gefehlt und eine genaue Regelung des Betriebes ist in dieser Beziehung unbedingt erforderlich. — Im Winter schickt man die stark eingedampften Laugen in Krystallisirbottiche, welche im Freien aufge-

stellt sind; das Glaubersalz krystallisirt dann in grossen Mengen aus. Im Sommer aber sind die Laugen sehr unbequem. Selbst sehr stark eingedampfte Laugen können tagelang ohne zu krystallisiren stehen und spotten auch all der kleinen Kunstgriffe, die angewandt werden und sich oft bewähren, um die Krystallisation einzuleiten. Man muss dann das Natriumsulfat und Kochsalz aussieden, was aber immerhin Verluste im Gefolge hat, da das in harten Krusten an den Wandungen der Abdampfpfannen und Abdampfrohre sich festsetzende Salz etwa 3 Proc. Borax enthält, der für die Fabrikation verloren ist. — Um aus dem auskrystallisirten Natriumsulfat, zu dem sich auch die aus der Rohborax-Gewinnung stammende Endkrystallisation von schliesslich nur 10 Proc. Borax haltendem Sulfat gesellt, den Borax zu gewinnen, erwärmt man das Sulfat ganz gelinde unter Umrühren und Durcharbeiten, bis es in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Man lässt nun das geschmolzene Sulfat ab und erhält den ungelöst gebliebenen Borax in harten Stücken zurück, die sofort in die Feinkrystallisation wandern können. — Die Ausbeute hängt bei dieser Fabrikation, wie leicht ersichtlich, in hohem Maasse von einer rationellen Einrichtung ab, da kleine Fehler in jeder der verschiedenen Operationen grosse Verluste bringen können. Vollkommene Apparate zum Transporte der werthvollen Laugen, die sonst leicht verschüttet werden, genügende Auslaugung und Aufarbeitung der Rückstände sind hier Hauptfactoren. Eine fortwährende, peinliche chemische Aufsicht zur Ueberwachung der Krystallisationen ist unbedingt nöthig, denn es entstehen leicht Verluste, die später gar nicht controlirbar sind und vergeblich an verkehrten Stellen gesucht werden. — Vor der Anwendung von mit Blei ausgeschlagenen Holzbottichen, wie sie im Muspratt beschrieben sind und wie auch verschiedene Fabriken sich eingerichtet haben, ist zu warnen. Selbst bei Anwendung dicker Holzbohlen zur Anfertigung der Holzbottiche und bei starker Verankerung gibt das Holz bei den stets wechselnden Temperaturen nach, in ungleichem Maasse das Blei, und die Folge ist, dass das Blei bricht, ewige Lötherei und Leckage veranlassend. Verf. hält eiserne Bottiche in jeder Beziehung für zweckentsprechender. Anfangs hat man wohl an dem gewonnenen Borax an den Ansatzflächen etwas viel zu putzen und sogar umzukrystallisiren, bei längerem Gebrauch sind aber die Wände wie polirt und lassen den Borax schön los. Bei genügender Einpackung ist auch eine zu schnelle Abkühlung nicht zu befürchten. — Zur Erörterung der Frage, ob es nicht vortheilhafter sei, den Borkalk mit Salzsäure aufzuschliessen und die erhaltene Borsäure mit Soda zu sättigen, wie bereits vor Jahren von Lunge beschrieben, ist zu bemerken, dass allerdings auf den ersten Blick die Vortheile in die Augen springend sind. Man erhält bei Anwendung von Salzsäure, auch Schwefelsäure, mit Leichtigkeit eine reine Borsäure, die mit Soda schöne, blanke Laugen liefert; man hat auch nicht mit den voluminösen Schlammmengen von Calciumcarbonat zu kämpfen, da bei Anwendung von Salzsäure Chlorcalciumlauge, bei Schwefelsäure Calciumsulfat, das sich als schwerer

Niederschlag absetzt, entsteht, dann wird auch ganz erheblich an Soda gespart, da ja ein grosser Theil der Soda bei direkter Kochung zur Ueberführung des Calciumsulfats in Calciumcarbonat verbraucht wird. Ebenso gewichtige Gründe sprechen aber gegen diese Fabrikationsweise. Einmal muss man die ganz ausserordentlich starke Abnutzung der Fabrik bei Verwendung von Säuren in's Auge fassen, die sehr dagegen spricht. Ein zweiter Grund ist die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen, wodurch namhafte Verluste entstehen, und dann ist drittens die Soda so billig und rein (9 Mark für 100 Kilogrm.) und wird es auch wohl Dank der Entwicklung der deutschen Ammoniaksoda-Industrie bleiben, dass auch ein erhöhter Verbrauch an Soda nicht mehr schwer in's Gewicht fällt.

Das im Handel vorkommende Natrium chloroborosum ist nach Hefelmann[1]) ein Gemisch aus Borax, Borsäure und Chlornatrium.

Zur Bestimmung der Borsäure und des Ammoniaks benutzt J. Mc Glashan[2]) Poirrier's Orange II und III als Indicatoren und titrirt Borsäure mit Normalsodalösung. Um Borax zu titriren, wird zu der Lösung desselben zuerst verdünnte Schwefelsäure gesetzt, bis Methylorange die vollständige Bindung des Natrons an Schwefelsäure anzeigt. Nun fügt man einige Tropfen Orange hinzu und titrirt mit Normalsoda, bis die gelbe Farbe der Lösung in Roth umschlägt. Liegt Boracit oder borsaurer Kalk zur Untersuchung vor, so wird eine gewogene Menge mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Lösung mit Natronlauge versetzt, bis Methylorange neutrale Reaction anzeigt und dann von dem unlöslichen Gyps abfiltrirt. Nach Zusatz einiger Tropfen Orange II und III wird zuvor mit Normalnatron titrirt.

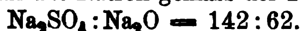
Zur analytischen Trennung der Borsäure von anderen Stoffen verwenden H. N. Morse und W. M. Burton[3]) wasserfreien Alkohol.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure empfiehlt H. Will[4]) Barytwasser zuzusetzen, bis die eben eintretende Trübung wieder verschwindet.

Zur Bestimmung der Borsäure werden nach R. Hefelmann[5]) 0,5 Grm. des durch Glühen entwässerten, aufs feinste gepulverten Borates oder Gemisches aus Borat und Borsäure in einem Platintiegel von 50 Kubikcentim. Inhalt mit 10 Kubikcentim. Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 3 Stunden behandelt. Man dampft die fluorwasserstoffsaure Lösung bis zur Hälfte ein und lässt in Zwischenräumen von $^1/_2$ Stunde dreimal 1 Kubikcentim. concentrirte reine Schwefelsäure in den fast ganz bedeckten Tiegel einfliessen. Wenn sich keine Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure mehr entwickeln, raucht man die Schwefel-

1) Pharm. Centralh. 1888 S. 104.
2) Chemic. News 58 S. 175; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 655.
3) Chemic. News 57 S. 158; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 304.
4) Archiv der Pharm. 225 S. 1101.
5) Pharm. Centralh. 1888 S. 116.

säure über kleiner Flamme ab und erhitzt schliesslich bis zur schwachen Rothglut. Sämmtliche Borsäure ist als Fluorbor verflüchtigt; die Basen, bei Borax nur Natron, sind als Sulfate vorhanden. Aus dem Sulfat berechnet sich beim Borax das Natron gemäss der Proportion:



$$Na_2SO_4 : Na_2O = 142 : 62.$$

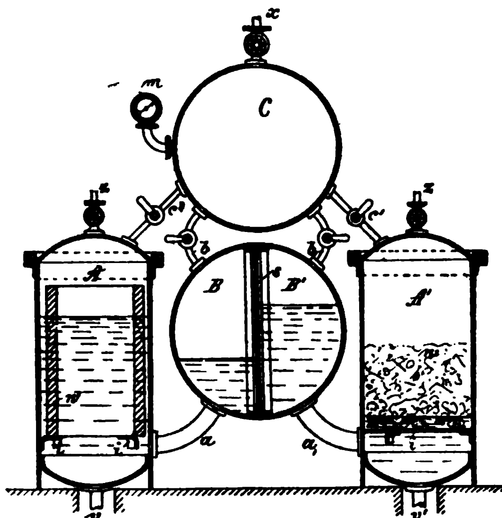
Zieht man die für das Na_2O berechnete Menge von derjenigen des ursprünglichen wasserfreien Borax ab, so gibt die Differenz die gesuchte Menge B_2O_3 an. Diese Bestimmung der Borsäure ist nicht allein die schärfste, sondern dieselbe lässt sich auch in Gegenwart von Chloriden und Sulfaten anwenden, wenn deren Bestimmung derjenigen der Borsäure vorangegangen ist. — Die an Natron als Natriumpyroborat, $Na_2B_4O_7$, gebundene Borsäure wird auf bekannte Weise durch Titration mittels Normalschwefelsäure ermittelt; die freie Borsäure ergibt sich alsdann aus der Differenz der nach der Fluorwasserstoff-Methode gefundenen Gesammtborsäure und der gebundenen Borsäure.

Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Der Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure unter Druck von R. Richter (*D. R. P. Nr. 41980) könnte wohl einfacher sein.

Zur Entwicklung von Kohlensäure oder Wasserstoff unter so hohem Druck, dass dieselben zum Treiben von Maschinen dienen können, empfiehlt K. Haupt (*D. R. P. Nr. 45109) den Apparat Fig. 141. Nachdem in dem Behälter *A* ein Zinkcylinder *w* oder kohlensaurer Kalk gebracht ist, werden die Deckel geschlossen und Säure eingepumpt. Die bisher geschlossenen Ventile oder Hähne in den Rohrleitungen bb^1 cc^1 werden geöffnet. Die sich entwickelnden Gase entweichen durch die Rohrleitungen zz^1 unter dem gewünschten Drucke. Vermindert sich die Abfuhr

Fig. 141.

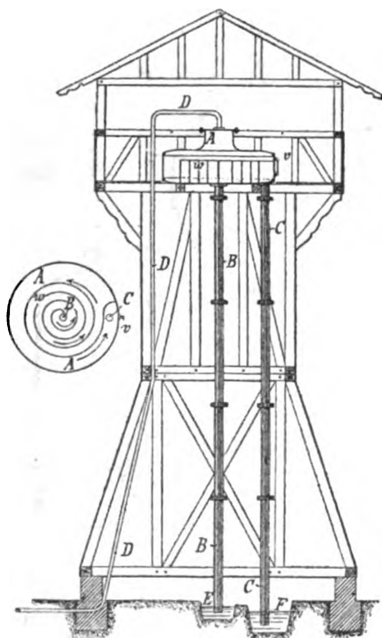


der Gase, dann findet in AA^1 eine Druckerhöhung statt und die Säure entweicht durch die Rohre aa^1 nach den Behältern BB^1, die in *C* eingeschlossenen Gase entsprechend verdichtend. In dem Maasse,

wie die Säure aus AA^1 entweicht, wird die Gasentwicklung eingeschränkt. Eine nunmehr erfolgende Druckverminderung in AA^1 bedingt ein Hinüberdrücken der Säure von BB^1 nach AA^1 mit Hülfe der in *C* accumulirten Kraft. So lange die Säuren noch frisch sind, wird der Stand derselben, unter Voraussetzung normaler und gleichmässiger Gasabfuhr, in AA^1 niedrig sein; mit vorschreitender Sättigung wird dasselbe steigen, so weit, bis die gesammte Menge aus *B* nach *A* getreten ist. Durch Standgläser lässt sich dieses ausserhalb sichtbar machen. Das Uebertreten der gesammten Säure aus BB^1 nach AA^1 ist indessen nicht allein der Maassstab für den Sättigungsgrad der Säure, solches kann auch bei vermehrter Gasentnahme eintreten. Es sind daher in den Wandungen von AA^1 Schaugläser anzubringen, welche die Bewegung der Säuren durch die Glasbildung erkennen lassen. Zeigen sich die Säuren als nicht mehr kräftig genug, so werden frische Säuren in die alsdann entleerten Gefässe BB^1 gepumpt. Dieses geschieht am zweckmässigsten abwechsend, dergestalt, dass bald in *B*, bald in B^1 sich die kräftigere Säure befindet. Die gesättigte Säure wird nebst den Ablagerungen am Boden der Gefässe AA^1 durch Rohr *v* abgelassen.

Zur Gewinnung von Kohlensäure aus kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten u. dgl. liegt nach C. G. Rommenhöller und E. Luhmann (D. R. P. Nr. 42487) die Zuflussrinne *E* (Fig. 142) etwas höher als die Abflussrinne *F*. Von beiden Rinnen führt eine etwa 7,5 Meter lange Rohrleitung *B* und *C* nach dem Behälter *A*, welcher durch Rohr *D* mit einer Luftpumpe verbunden ist. Im Gefäss *A* befindet sich eine spiralförmig gewundene Scheidewand *w*, so dass das durch das Gefäss *A* geführte Wasser gezwungen ist, einen möglichst langen Weg zurückzulegen und die Flüssigkeit möglichst lange der Einwirkung der Druckverminderung ausgesetzt bleibt. — Wird beim Ingangsetzen des Apparates im Kessel *A* durch die angeschlossene Saugvorrichtung eine Druckverminderung erzeugt, so steigt in dem Rohre *B* das Wasser in die Höhe und gelangt in das Entgasungsgefäss *A*. Sobald die angesaugten Flüssigkeitsäulen im Gefäss *A* zusammentreffen, wirken die beiden Rohre *B* und *C* wie ein grosser Heber, und die

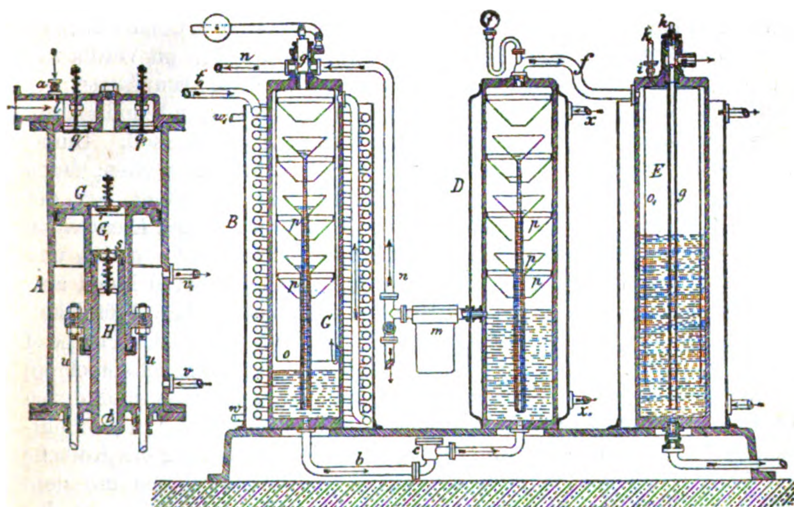
Fig. 142.



Luftpumpe hat dann nur den Zweck, das im Vacuum frei werdende Gas ununterbrochen fortzusaugen, während die Hebereinrichtung die in *E* zufliessende Flüssigkeit ununterbrochen auf möglichst langem Wege durch das Entgasungsgefäss *A* führt. — Ein am Entgasungsgefässe angebrachtes Wasserstandsglas *v* gibt den Wasserstand an. Die Regelung des Apparates erfolgt selbstthätig. Arbeitet der Saugapparat zu wenig, so fällt das Wasser in den Rohren *B* und *C*, und es entwickelt sich kein Gas. Wird die Druckverminderung erhöht, so steigt das Wasser, und die Heberwirkung und somit die Entgasung ist wieder in Thätigkeit. — Die Vorrichtung soll auch zum Concentriren von Lösungen, namentlich für Zuckerfabriken, verwendet werden.

Herstellung flüssiger Kohlensäure aus Verbrennungsgasen. Nach F. Windhausen (D. R. P. Nr. 45 102) werden in den Cylinder *A* (Fig. 143) einer Druckpumpe reine und gekühlte Verbrennungsgase zugleich mit einem Theil reinen Wassers, welches durch den Hahn *a* zufliesst, angesaugt und entsprechend stark gepresst, mit dem angesaugten

Fig. 143.



Wasser in einen Röhrencondensator *B* gepresst. In diesem werden die Gase und das Wasser durch Oberflächenkühlung mittels Kühlwassers, welches durch das Rohr *w* und w_1 zu- und abfliesst, gekühlt. Dabei löst das mit den Gasen angesaugte und mit denselben innig gemischte Wasser je nach Temperatur und Druck einen entsprechenden Theil der in den Verbrennungsgasen enthaltenen Kohlensäure. Dieses kohlensäurehaltige Wasser und die bei entsprechend hohem Druck und wenig Wasser verflüssigte reine Kohlensäure strömt sodann in Verbindung mit

den nicht gelösten Gasen in den Behälter *C* (Absorber) und fliesst aus diesem durch das Rohr *b* und Rückschlagventil *c* in einen mit Dampfmantel umgebenen Behälter *D*. Die nicht verflüssigten Gase strömen sodann durch das in geschlossenem Gehäuse angeordnete Sicherheitsventil *g* in die Rohrleitung *n*. — In dem Behälter *D* (Abdampfer) wird durch äussere Erhitzung die verflüssigte Kohlensäure und das kohlensäurehaltige Wasser ohne Abänderung der Spannung durch heisse Luft oder Dampf, welcher durch die Rohre x und x_1 zu- und abströmt, in dem den Behälter *D* umgebenden Ringraum erwärmt und dadurch die Kohlensäure ausgetrieben. Dieselbe strömt darauf durch das Rohr *f* in den Behälter *E*, welcher von aussen mittels Kühlwassers so gekühlt wird, dass bei entsprechend hoher Spannung die gasförmige Kohlensäure, wieder flüssig geworden, auf dem Boden des Behälters *E* sich ansammelt, um von hier durch das Rohr *g* und das Absperrventil *h* in die bekannten Kohlensäure-Flaschen abgelassen zu werden. Die etwa der Kohlensäure noch beigemischte Menge permanenter Gase strömt mit einem kleinen Theil gasförmiger Kohlensäure durch das Rohr *k* und entsprechend geöffneten Hahn *i* in die Saugleitung *l* des Druckcylinders *A*, um aufs Neue wieder comprimirt zu werden. Aus dem Verdampfer *D* wird in bestimmter Höhe das heisse Wasser durch einen bekannten Condensationswassertopf *m* und das Rohr *n* selbstthätig abgeführt und im Verein mit den aus dem Behälter *C* entweichenden Gasen in einen Dampfkessel geführt, aus welchem die Betriebsmaschine mit heisser Luft und Dampf gespeist wird, welche zum Betriebe der Pumpe *A* dienen soll. Dieser Dampfkessel kann mit den Holzkohlen oder Koks geheizt werden, deren Verbrennungsgase nach zuvoriger Kühlung und Reinigung von der Pumpe *A* angesaugt werden sollen. Die Behälter *C*, *D* und *E* enthalten innen je einen unten offenen concentrischen Blechmantel o und o_1 und innerhalb dieser Blechmäntel trichterförmige Bleche *p*, um bei den aufwärts strömenden Gasen das Mitreissen von Wasser bez. Flüssigkeit möglichst zu vermindern. Durch die Saugventile q und q_1 der Pumpe *A* werden die abgekühlten Verbrennungsgase zugleich mit entsprechend viel Wasser, welches durch den Hahn *a* zufliesst, angesaugt und durch den Kolben *G* gepresst und gleichzeitig durch das Ventil *r* in die hohlcylindrische Kolbenstange G_1 verdrängt. Beim Niedergang des Kolbens *G* schliesst sich das Ventil *r* und die Gase werden in den mit dem Kolben *G* concentrisch verbundenen Cylinder G_1 gepresst, durch das Ventil *s* in das mitten stehende, äusserlich genau cylindrisch gedrehte Rohr *H* abgestossen und durch die bei *t* einmündende Rohrleitung t_1 in den Behälter *C* verdrängt. Durch zwei Zugstangen *u* wird die Verbindung des Kolbens GG_1 mit einem bekannten Kurbelmechanismus zur Bewegung des Kolbens hergestellt. Die Abkühlung der Gase während der Pressung geschieht einerseits durch das mitangesaugte Wasser, andererseits durch das im Cylinder *A* unterhalb des Kolbens befindliche Kühlwasser, welches durch die Kanäle v und v_1 zu- und abfliesst. (Für die Herstellung von Eis wird diese Kohlensäure rein genug sein.)

Verflüssigung von Kohlensäure. Duhem[1]) bestätigt, dass Kohlensäure in Gegenwart von Luft durch Zusammendrücken erst verflüssigt wird, bei weiterer Druckzunahme aber wieder gasförmig wird.

Kohlensäure. Auf einem Rheinschiffe ist eine mit flüssiger Kohlensäure gefüllte eiserne Flasche explodirt, obgleich sie vorher auf 250 Atm. geprüft war. Unvorsichtiger Weise war die Flasche auf dem Deck des Schiffes der Sonnenhitze ausgesetzt[2]).

Bei Bestimmung des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösungen ist nach T. Lonatschewsky-Petrunjaki[3]) die Aufnahme des Kohlenoxyds dem partiellen Druck entsprechend, somit niemals vollständig. Alkalische Kupferlösungen wirken schneller als saure.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung ist auch nach H. Drehschmidt[4]) ungenau.

Zur Herstellung von Kohlenoxysulfid leitet A. Gautier[5]) durch ein mit Kaolin gefülltes Porzellanrohr, welches auf Hellrothglut erhitzt wird, erst Kohlensäure zur Austreibung der Luft, dann Schwefelkohlenstoffdampf. Das 35 bis 40 Proc. COS enthaltende Gas wird zur Befreiung von Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, bezw. Kohlenoxyd der Reihe nach durch Eiswasser, Kalilauge, Kupferchlorür, 12proc. alkoholisches Anilin und schwefelsäuregetränkten Bimstein geleitet; darnach können etwa noch geringe Mengen Kohlenoxyd, Alkohol und Feuchtigkeit vorhanden sein, von denen es über Quecksilber durch Kupferchlorür und festes Kali befreit wird. Das reine Gas riecht schwach lauchartig, ätherisch, wird durch Natronlauge langsam aufgenommen.

Wasserstoff und Sauerstoff.

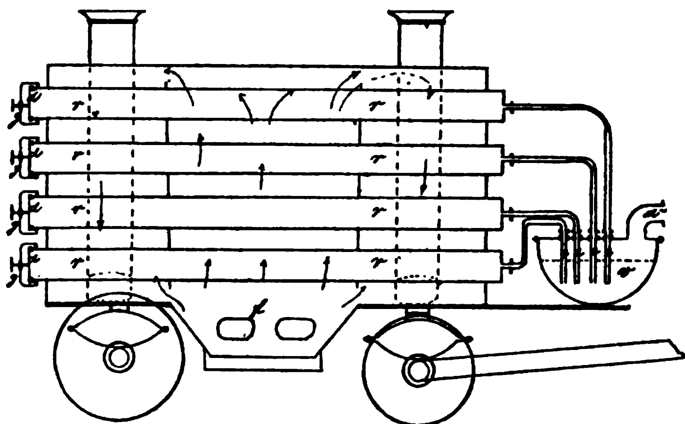
F. Konther (D. R. P. Nr. 42456) empfiehlt die Darstellung von Wasserstoff aus Wasser vermittels Eisen und Chlorwasserstoffsäure unter Vermeidung von Säureverbrauch dadurch, dass man das durch Einwirkung von Säure auf das Eisen entstehende wässerige Eisenchlorür ununterbrochen während der Entstehung aus dem Entwickelungsgefäss in einen zum Glühen gebrachten Zersetzer einfliessen lässt, die dabei gebildete Chlorwasserstoffsäure unter Zufügung von Wasser verflüssigt und ebenfalls ununterbrochen in das Entwickelungsgefäss zurückfliessen lässt.

Zur Herstellung von Wasserstoff glühen W. Majert und G. Richter (D. R. P. Nr. 42488) ein Gemenge von Zinkstaub mit Kalkhydrat. Eine Anzahl Röhren *r* (Fig. 144 S. 550) befinden sich in einem durch die Feuerung *f* heizbaren, mit Mantel umschlossenen Raum.

1) Journ. de phys. April 1888; vgl. Compt. rend. 90 S. 210.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 830.
3) Russ. phys.-chem. Gesellschaft 1888 S. 108.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2158.
5) Compt. rend. 107 S. 911.

Jedes einzelne Rohr trägt ein Ableitungsrohr *e* und ist an der entgegengesetzten Seite durch den Verschlussdeckel *d* und die Bügelschraube *g* verschlossen. Die Ableitungsröhren *e* münden in eine Vorlage *v*. In

Fig. 144.



dieser tauchen dieselben in Wasser und werden durch dasselbe verschlossen.

Sauerstoffherstellung. Wird chlorsaures Kalium zersetzt, so bilden sich nach F. Bellamy[1]) stets kleine Mengen Chlor neben Sauerstoff. Bellamy zersetzte je 12 Grm. Chlorat und leitete das Gasgemisch durch 10 Kubikcentim. Jodkaliumlösung (25 Grm. KJ im Liter), welche mit 5 Kubikcentim. einer verdünnten Stärkelösung und 70 Kubikcentim. Wasser versetzt waren. Zum Titriren des freien Jods wurde eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron benutzt, welche 4,96 Grm. im Liter enthielt. — Von 14 Proben Kaliumchlorat lieferte nur eine chlorfreien Sauerstoff. 12 Grm. geschmolzenes Chlorat sollen bei 0° und 760 Millim. 3,285 Liter Sauerstoff entwickeln, im günstigsten Falle wurden nur 2,9 Liter erhalten. — Wird Kaliumchlorat mit Kieselsäure, Eisenoxyd, Braunstein u. dgl. vermischt und erhitzt, so findet bekanntlich eine glattere und gleichmässige Sauerstoffentwickelung statt, aber in allen Fällen nimmt die mitentwickelte Chlormenge zu. — In der folgenden Tabelle sind die Sauerstoffmengen zusammengestellt, welche sich aus den verschiedenen Mischungen entwickeln.

MnO_2	$KClO_3$	Sauerstoff
1,00 Grm.	12 Grm.	3,261 Liter
0,50	12	3,250 bis 3,201
0,25	12	3,200 bis 3,151
0,25	12	3,150 bis 3,101
0,10	12	2,800 bis 2,701

1) Monit. scient. 1887 S. 1145.

Das günstigste Mischungsverhältniss von Braunstein und Kaliumchlorat ist somit wie 1 zu 12, ja selbst wie 1 zu 16. Man erhält dann eine sehr günstige Sauerstoffausbeute neben möglichst wenig Chlor. — Eisenoxyd erleichtert im Allgemeinen ebenfalls die Zersetzung des Chlorates, jedoch ist die Wirkung je nach der Herstellung des Oxydes sehr verschieden, so dass Braunstein jedenfalls vorzuziehen ist. Eisenoxyd aus Nitrat hergestellt erleichtert die Chloratzersetzung sehr wenig, wogegen durch Alkali ausgefälltes Eisenoxyd sehr wirksam ist und nur geringe Chlormengen entwickelt. — Mischungen von Chlorat mit Kupfer-, Kobalt oder Nickeloxyd, Kieselsäure, Thonerde, Chromoxyd u. dgl. liefern grössere oder kleinere Mengen Chlor, wie alle Stoffe, welche die Zersetzung des Kaliumchlorats befördern. Diese wirken sämmtlich als Säuren, direkt ihrer Natur nach, wie Eisensulfat, Kupfersulfat, Kaliumbichromat, oder nachdem sie sich höher oxydirt haben wie Manganoxyde, Eisen-, Kobalt- und Nickeloxyde. Beachtet man ferner, dass die Chlorentwicklung hauptsächlich zu Anfang der Zersetzung stattfindet, so lässt sich der Vorgang, bei einer Mischung von Chlorat und Braunstein, in folgender Weise veranschaulichen:


1) $KClO_3 + MnO_2 = KMnO_4 + O + Cl.$


2) $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2.$


3) $K_2MnO_4 + MnO_2 + KClO_3 = 2KMnO_2 + KCl + O.$

Ueber die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes mit Hülfe von Jodkalium stellte C. F. Kingzett[1]) vergleichende Versuche an. Bringt man 10 Kubikcentim. einer annähernd 2proc. Wasserstoffsuperoxydlösung (stärkere Lösungen sind dementsprechend zu verdünnen) in eine Mischung von 20 Kubikcentim. einer 10proc. Jodkaliumlösung und 20 Kubikcentim. verdünnte Schwefelsäure (1:5), so findet eine schnelle und vollständige Umsetzung statt, nach der Gleichung:


$$2KJ + H_2SO_4 + H_2O_2 = K_2SO_4 + 2H_2O + 2J.$$

Das Jod wird mit unterschwefligsaurem Natrium titrirt.

Zum Nachweise von activem Sauerstoff empfiehlt C. Wurster[2]) Tetramethylparaphenylendiamin.

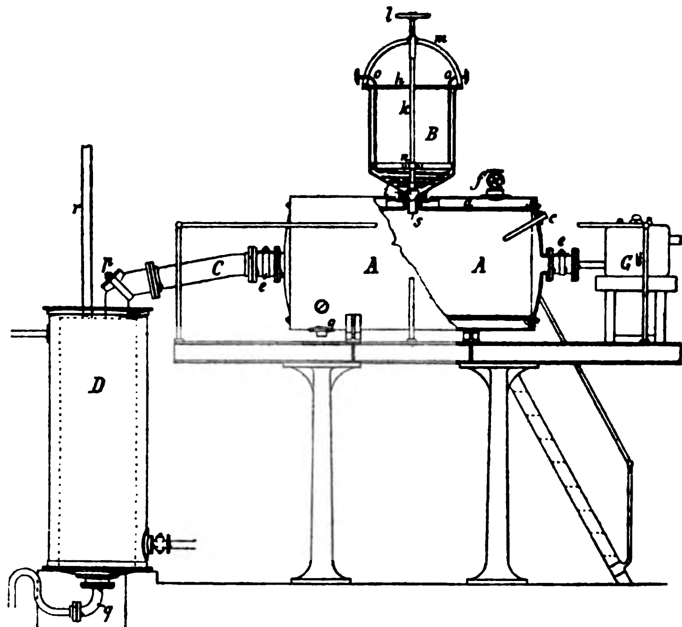
Sonstige Verbindungen.

Herstellung von Phosphortrichlorid. Nach Fahlberg, List u. Co. (D. R. P. Nr. 44832) tritt das in einem Koksthurm gereinigte und durch Schwefelsäure getrocknete Chlorgas durch die Verschlussvorrichtung *G* (Fig. 145 S. 552) in die aus Gusseisen, Kupfer, Phosphorbronze, Messing oder Nickel hergestellte und von einem Dampfmantel *a* mit Dampfeinlass *f* und Dampfwasserabfluss *g* erwärmte Retorte *A*. Die seitlich eingeführte eiserne Röhre *c* enthält ein Thermometer. Die im Behälter *A* gebildeten Dämpfe von Phosphortrichlorid treten durch

1) Analyst 1888 S. 62.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 921.

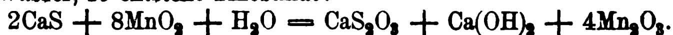
das mit Reinigungsthür *p* versehene Rohr *C* in das von Kühlwasser umspülte und verbleite Gefäss *D*, aus welchem das verflüssigte Phosphortrichlorid durch das gebogene Rohr *q* in Glas- oder Thongefässe abfliesst. Nicht verflüssigte Gase entweichen durch Rohr *r*. Schaufenster *e* ermöglichen die Beobachtung des Vorganges in Folge von Farbenunter-

Fig. 145.



schieden, welche je mit dem Ueberschuss von Chlor und Phosphor wechseln. — Das Einfüllen des Phosphors in die Retorte *A* geschieht mittels des auf dieselbe aufgesetzten Fülltrichters *B*, der aus beliebigem Metall hergestellt ist und mittels Deckel *h* dicht geschlossen wird. Er wird mittels einer bis auf seinen Boden reichenden Dampfschlange *o* geheizt, so dass der Phosphor schmilzt und nach der Retorte abfliesst. Diese Verbindungsöffnung kann durch einen mittels im Bügel *m* und Steg *n* geführter Stange *k* und Handrad *l* zu bewegenden Kegel aus Asbest geregelt bez. geschlossen werden. (Engl. P. 1887 Nr. 14 906.)

Thiosulfat. Kocht man nach E. Donath und F. Müller[1]) durch Reduction von Gyps erhaltenes Schwefelcalcium mit Braunstein und Wasser, so entsteht Thiosulfat:



$$2CaS + 8MnO_2 + H_2O = CaS_2O_3 + Ca(OH)_2 + 4Mn_2O_3.$$

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1887 S. 128.

Zersetzt man die Lösung mit kohlensaurem Natrium, so erhält man Natriumthiosulfat. Ob dieses Verfahren vortheilhafter ist, als das mit Sodarückständen und Schwefligsäure, muss erst noch geprüft werden.

Zur Herstellung von Fluornatrium schmilzt R. Zsigmondy[1]) Flussspath mit Potasche unter Zusatz von Kieselsäure, laugt die Schmelze aus und versetzt die concentrirte heisse Lösung von Fluorkalium mit einer bei 38° gesättigten Lösung von Soda, wodurch Fluornatrium als Niederschlag ausfällt und kohlensaures Kali regenerirt wird, welches man zu einer neuen Schmelze verwenden kann. — Da nun Fluorkalium in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, Fluornatrium dagegen erst in 23 bis 25 Th. Wasser, so folgt, dass man einerseits leicht auslaugbare Schmelzen erhalten wird und zu ihrer Auslaugung wenig Wasser braucht, andererseits durch die verschiedene Löslichkeit von Potasche und Fluornatrium in Stand gesetzt ist, leicht eine ziemlich vollständige Trennung der beiden Stoffe durchzuführen.

Hydroxylaminherstellung. Setzt man nach F. Raschig (D. R. P. Nr. 41 987) zu salpetrigsaurem Natrium soviel saures schwefligsaures Natrium als der Gleichung:



$$NaNO_2 + 2HSO_3Na = HON(SO_3Na)_2 + NaOH$$

entspricht, am besten so, dass man die Temperatur der Mischung durch Eintragen von Eis auf 0° hält, so entsteht das hydroxylamindisulfonsaure Natron neben freiem Natronhydrat, beide in Wasser gelöst. Fügt man nun eine solche Menge eines leicht löslichen Kalisalzes (z. B. Chlorkalium oder schwefelsaures Kali) in wässeriger Lösung zu, dass dieselbe hinreicht, um alles hydroxylamindisulfonsaure Natron in das entsprechende Kalisalz umzusetzen, und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich das hydroxylamindisulfonsaure Kali in dichten, leicht von der Mutterlauge zu trennenden Krystallen aus. Dieses Salz wird, der Gleichung



$$2HON(SO_3K)_2 + 4H_2O = (NH_3OH)_2SO_4 + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$$

entsprechend, in schwefelsaures Hydroxylamin, schwefelsaures Kali und Schwefelsäure gespalten, entweder indem man es mit Wasser andauernd kocht, oder schneller, indem man es damit auf etwa 130° erhitzt. Schliesslich wird das schwerer lösliche schwefelsaure Kali durch fractionirtes Krystallisiren vom schwefelsauren Hydroxylamin getrennt. — Man kann auch, zumal wenn es nicht darauf ankommt, ein reines und ganz von Ammoniak freies Hydroxylamin zu erhalten, das bei der Behandlung von salpetrigsaurem Natron mit saurem schwefligsaurem Natron entstehende Gemisch von hydroxylamindisulfonsauren Natron und Aetznatron direkt zerlegen, indem man seine Lösung allmählich in eine geringe Menge einer stärkeren Mineralsäure (z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure) fliessen lässt, so dass die entstehende Flüssigkeit immer sauer bleibt:

1) Dingl. 271 S. 80.



$$NaOH + HON(SO_3Na)_2 = HONHSO_3Na + Na_2SO_4.$$

Es entstehen also hydroxylaminmonosulfonsaures Natron und schwefelsaures Natron. Um das erstere in schwefelsaures Hydroxylamin und schwefelsaures Natron umzusetzen nach der Gleichung



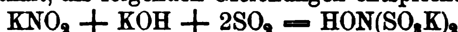
$$2HONHSO_3Na + 2H_2O = (NH_3OH)_2SO_4 + Na_2SO_4$$

wird die erhaltene Lösung längere Zeit gekocht oder kürzere Zeit auf etwa 130° erhitzt. — Die beschriebenen Reactionen gehen in gleicher Weise zwischen den entsprechenden Kalisalzen, ebenso auch mit Hülfe neutraler schwefligsaurer Salze vor. — Das hydroxylamindisulfonsaure Kali



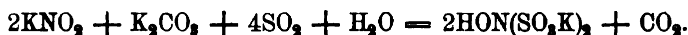
$$HON(SO_3K)_2 + 2H_2O$$

kann auch direkt durch Einfliessenlassen der berechneten Menge einer Kaliumbisulfitlösung in eine solche von salpetrigsaurem Kali oder salpetrigsaurem Natron unter beständigem Rühren dargestellt werden, wobei man die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über 40° steigen lässt. Man kann aber auch die Darstellung des Kaliumbisulfits und das Zusammenbringen desselben mit Kaliumnitrit in einer Operation vereinigen, wenn man Schwefligsäure in eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali einleitet, welche so viel Kalihydrat oder kohlensaures Kali enthält, als folgenden Gleichungen entspricht:



$$KNO_2 + KOH + 2SO_2 = HON(SO_3K)_2$$

oder



$$2KNO_2 + K_2CO_3 + 4SO_2 + H_2O = 2HON(SO_3K)_2 + CO_2.$$

Fluorbestimmung. Um Fluor in den natürlichen Phosphaten und in den Stoffen zu bestimmen, welche durch Schwefelsäure zersetzbar sind, entwickelt H. Lasne[1]) dasselbe als Fluorsilicium, fängt es aber nicht, wie Fresenius, durch mit Wasser getränkte Bimssteinstücke auf, sondern leitet das Gas in Natronlauge und trennt es in seine Bestandtheile durch Kochen der Lösung.

Silberrückstände werden von P. Hussenot[2]) mit überschüssigem Ammoniak gelöst und in die klare Lösung Kupferbleche gestellt, welche das Silber rasch metallisch fällen. Die in Ammoniak unlöslichen Theile werden mit Schwefelsäure gekocht, die Lösung wird mit Ammoniak versetzt und mit Kupfer gefällt.

Zur Gewinnung von Tellur werden nach F. M. Horn[3]) in der Zalathner Hütte 200 Kilogrm. Tellur-Reicherz in einem 0,9 Meter tiefen, 1 Meter breiten gusseisernen Kessel, welcher vorerst mit 600 Kilogrm. 66° Bé. Schwefelsäure gefüllt und angewärmt in Posten von 1 Kilogrm. während der Dauer von 2 Stunden unter fortwährendem Umrühren zugesetzt. Das Kochen wird noch weitere 10 Stunden, bis Schwefligsäure nicht mehr entweicht und die zersetzte Masse nicht dickbreiig ist, fortgesetzt. Die abgekühlte zersetzte Masse wird in einen

---

1) Bullet. soc. chim. 50 S. 167; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 528.
2) Monit. scient. 1888 S. 620; vgl. Archiv der Pharm. 1880 S. 436.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 157.

bleiernen Kasten gegeben und mit Wasser bis 15 bis 20° Bé. verdünnt. Der geklärten Lauge wird nun, um Silberverluste zu vermeiden, salzsäurehaltiges Wasser zugesetzt, nach wiederholtem Umrühren, welche Arbeit 48 Stunden beansprucht, die klare und silberfreie Lauge mittels Kautschukschlauch in einen tiefer liegenden Kasten abgezogen, in welchem das Tellur mittels 6 bis 7 Stück Zinkplatten gefällt wird; Fällungszeit: 6 Tage. Der Tellurschlamm wird mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung des Zinkes mit verdünnter Salzsäure digerirt, nochmals gewaschen, schliesslich getrocknet, bez. im Porzellantiegel ohne Zuschlagsmittel eingeschmolzen. Zur Erzeugung von 1 Kilogrm. Tellur wird benöthigt: 200 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° Bé., 8 Kilogrm. Salzsäure, 30 Kilogrm. Zink und 0,6 Kubikm. Holz. — Der Kupfergehalt der Nagyager Reichen-Tellur-Erze wechselt zwischen 0,25 bis 0,75 Proc. Daher kommt der hohe Kupfergehalt im Tellurpulver. — Der Verkaufspreis des Tellurs in Staubform ist für 1 Kilogrm. 40 Gulden. Im Bedarfsfalle kann die Hütte jährlich 150 bis 200 Kilogrm. Rohtellur erzeugen. — Das auf diese Weise erzeugte Rohtellur wurde in folgender Weise untersucht. Gegen 5 Grm. Rohtellur wurde in Königswasser gelöst, das Chlorgas ausgetrieben, die Kieselsäure abgeschieden, im Filtrat derselben Blei mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. In dem erhaltenen, von Chlor und Salpetersäure freien, eingeengten Filtrate wurde das Tellur mit Schwefelsäure bei 80° als metallisches Tellur gefällt, auf ein bei 100° getrocknetes Filter gebracht, gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Im Filtrate wurde Kupfer und Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, das Kupfer nach dem Einengen der Lösung in einer Platinschale mit Aetzkali gefällt und im Filtrate der Kupferfällung das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia ausgeschieden. — In dem Filtrate der Schwefelwasserstofffällung geschah die Trennung des Eisenoxyds vom Zink, Kalk und der Magnesia mittels der Acetatmethode, und die Bestimmung der einzelnen Basen auf gewöhnliche Weise. Die Menge des Schwefels und der Schwefelsäure wurde in einer gesonderten Probe ermittelt. Die Analyse des ungetrockneten Rohtellurs ergab:

Kieselsäure	0,88
Blei	5,43
Tellur	73,21
Kupfer	12,65
Arsen	0,41
Eisen	1,01
Zink	0,32
Kalk	0,49
Magnesia	0,06
Schwefelsäure	0,83
Schwefel	1,32
Hygroskopisches Wasser	3,23
	99,84

Um aus dem Rohtellur „Reintellur“ darzustellen, wurde das Rohtellur in Königswasser gelöst, das Chlor ausgetrieben, die Kieselsäure

abgeschieden und in das Filtrat derselben Schwefligsäure in der Wärme eingeleitet; das gefällte Tellur auf ein Filter gebracht und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis keine Chlor- und Schwefelsäure-Reaction eintrat. Das feinvertheilte Tellur von grauer bis schwarzer Farbe wurde getrocknet und im Wasserstoff-Strome zusammengeschmolzen; es gab eine lebhaft glänzende krystallinische Masse von silberweisser Farbe, im Innern, Hohlräume aufweisend. Das so erhaltene Tellur war frei von Selen, da sich beim Verbrennen der rettigartige Geruch der Selenigsäure nicht wahrnehmen liess. — Ein anderes, sehr einfaches Verfahren zur Darstellung von Reintellur aus dem Rohtellur, welches jedoch nicht die Gewinnung der Gesammtmenge des vorhandenen Tellurs zulässt, ist folgendes: Das getrocknete und abgekühlte Rohtellur wird mit concentrirter Schwefelsäure (von der Dichte 1,845) behandelt. Das Tellur löst sich darin mit purpurrother Farbe auf, auch ein Theil der anderen Bestandtheile, wie Kupfer u. dgl. wird aufgenommen, während im Rückstande zum grössten Theile Bleisulfat, Gyps u. dgl. mit eingeschlossenem Tellur zurückbleibt. Die Schwefelsäure wird 48 Stunden unter öfterem Umrühren einwirken, hierauf klar absitzen gelassen, die klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäss abgezogen, bedeckt, durch einige Zeit sich selbst überlassen und abermals von dem sich etwa gebildeten Bodensatze abgezogen. Die schön purpurrothe Lösung wird nun unter ununterbrochenem Umrühren in ein grösseres Gefäss, mit kaltem Wasser gefüllt, in dünnem Strahle gegossen. Das Tellur fällt in intensiv schwarzen Flocken aus, während das Kupfer u. s. w. als Salz in Lösung bleibt. Das ausgeschiedene Tellur bringt man auf ein Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis keine Schwefelsäure-Reaction mehr eintritt. — Der Rückstand als auch das Filtrat enthalten noch Tellur (und zwar letzteres um so mehr, je höher die Temperatur beim Lösen oder beim Verdünnen mit Wasser war), und beide können vereinigt nach der ersten Methode aufgearbeitet werden; zuvor ist es gut, die Schwefelsäure zu entfernen.

Die Frage der einheitlichen Untersuchungsverfahren wurde auf der Versammlung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie ausführlich besprochen [1]).

Wasser und Eis.

Die Quelle zu Tönnisstein im Brohlthale untersuchte B. Lepsius [2]).

Roncegno-Wasser, welches als Heilquelle aus dem Berge Tesobo entspringt, enthält nach M. Gläser und W. Kalmann [3]) im Liter:

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 372.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 552.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2879.

	Milligrm.		Milligrm.
Arsensäure (As_2O_5) . .	124,0	Kobaltoxydul	17,1
Kieselsäure	127,4	Nickeloxydul	41,7
Schwefelsäure	4679,1	Zinkoxyd	6,1
Phosphorsäure (P_2O_5) .	13,4	Thonerde	467,6
Chlor	2,6	Kalk	785,3
Kupferoxyd	15,2	Magnesia	121,9
Eisenoxydul	3,4	Kali	21,6
Eisenoxyd	1254,3	Natron	133,7
Manganoxydul	79,2	Organisch	228,0

Grubenwasser. Ph. Bedson[1]) theilt die Zusammensetzung zweier Wasser aus Kohlengruben der Grafschaft Durham mit (Milligrm. im Liter):

	I	II
Baryumchlorid	1372	—
Calciumchlorid	21058	20021
Magnesiumchlorid . . .	3127	2770
Natriumchlorid	59265	53530
Lithiumchlorid	358	
Calciumulfat	—	620
Calciumcarbonat	—	134
Magnesiumcarbonat . . .	—	21
Eisensulfat	—	1080
	85180	58176

Das Wasser aus Kohlengruben enthält nach L. L. de Koninck[2]) häufig Natriumbicarbonat.

Neckarwasser untersuchte A. Klinger[3]) in der Nähe der Gasfabrik Gaisburg (I), 200 Schritt unterhalb der Einmündung des Mühlkanales (II) und unterhalb der Gitterbrücke in Cannstadt (III). 1 Liter enthielt Milligrm.:

Gefasst am:	13. März			24. April			29. Juni			20. August			29. September		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Gelöste Stoffe	272	270	255	382	445	545	400	450	485	397	462	505	440	465	510
Schwebende Stoffe	373	375	380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65	125	115
Kalk . . .	100	120	100	130	147	170	134	148	150	136	150	174	125	160	160
Magnesia . .	18	19	19	30	29	40	29	29	30	15	17	19	34	39	39
Schwefelsäure .	33	43	47	79	88	123	90	102	112	91	102	128	94	94	109
Salpetersäure .	Spur	Spur	Spur	2	2	2	3	3	3	4	4	4	4	4	4
Chlor . . .	13	17	15	16	29	27	14	26	26	14	26	28	18	21	21
Salpetrigsäure	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ammoniak . .	Spur	Spur	Spur	0,5	0,6	0,8	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Zur Oxydation erforderliches Kaliumpermanganat .	17	18	25	8	17	19	12	10	10	9	9	9	25	23	23

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1887 S. 712.
2) Annal. soc. geolog. de Belgique 6 Bd. 80.
3) Jahresh. d. Ver. f. Naturk. in Würtemb. 1888; Sonderabdr.

Rheinwasser bei Mainz, oberhalb der Mainmündung, untersuchte E. Egger[1]) (J. 1887. 1120). Die Proben enthielten Milligrm. im Liter:

Wasser geschöpft am:	Pegel Meter	Schwebende Stoffe	Gelöste Stoffe, im filtrirten Wasser bestimmt
22. Juli 1866	1,49	26	200
19. August „	1,52	32	191
1. September „	1,99	37	196
19. October „	1,10	48	208
27. November „	1,20	7	205
17. December „	2,35	40	200
Mittel		32	200

Die 32 Milligrm. schwebenden Stoffe enthielten im Durchschnitt:

	Durch Salzsäure zersetzbar	Durch Salzsäure unzersetzbar, mit Natriumcarbonat aufgeschlossen
Kieselsäure	2,15	10,74
Kalk	4,13	Spuren
Magnesia	0,59	0,14
Eisenoxyd	1,01	} 1,94
Thonerde	1,68	
Phosphorsäure	0,15	
Schwefelsäure	0,09	Spuren
Alkalien	0,41	0,92
Kohlensäure	3,94	.

A. Muntz[2]) untersuchte Nilwasserproben und bestimmte den Nitratgehalt derselben. Je 5 Liter Wasser waren an Ort und Stelle eingeengt, der concentrirte Rückstand mit Alkohol versetzt und so bis zur Analyse aufbewahrt; dieselbe ergab 1,8 bis 4,1 Milligrm. Salpetersäure im Liter. Nimmt man an, dass bei Ueberschwemmungen der Boden $^1/_5$ seines Volumens Nilwasser zurückhält, so beträgt dies für 1 Hektar bei 2 Meter Tiefe 4000 Hektoliter. Diese Wassermenge enthält nur 2,0 bis 4,2 Kilogrm. Stickstoff; eine direkte Salpeteraufnahme durch den Boden findet bekanntlich nicht statt. Diese geringen Stickstoffmengen sind kaum der Beachtung werth, da z. B. zur Erlangung einer Ernte von 30 Hektoliter Korn von 1 Hektar 76 Kilogrm. Stickstoff

1) Notizbl. des Ver. f. Erdkunde 1887; Sonderabdr.
2) Compt. rend. 107 S. 231.

erforderlich sind. Die Nilländer verdanken ihre Fruchtbarkeit hauptsächlich dem Schlamme, der bei Ueberschwemmungen von dem Nilwasser abgesetzt wird.

Das Wasser gewisser Nebenflüsse des Orinokos und Amazonenstromes ist dunkel, braun bis schwarz gefärbt, wird aber gern getrunken. Nach A. Muntz und V. Marcano[1]) enthält dasselbe im Liter 28 Milligrm. organische Stoffe, wie sie Torfmoore zeigen, sogenannte Humussäuren, und nur 16 Milligramm unorganische Stoffe.

Die wirksame Schwefelverbindung des Nenndorfer Quellwassers ist nach Y. Schwartz[2]) Schwefelwasserstoff. Wird das Wasser in fein vertheiltem Zustande mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht, so wird der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und zu Unterschwefligsäure oxydirt. Diese Umwandlung des Schwefelwasserstoffs macht es möglich, dass dem Körper durch die Lunge grosse Mengen einer Schwefelverbindung ohne schädliche Nebenwirkung zugeführt werden können.

Pariser Wasser untersuchte A. Levy[3]); dasselbe enthielt im April im Kubikcentim. aus der Vanne im Behälter von Montsouris 1890, Dhuis im Behälter von Menilmontant 9200, Marne 2750, Seine 158000 Bakterien.

Bakteriengehalt der öffentlichen Brunnen in Kaiserslautern. Th. Bokorny[4]) fand nach dem bekannten Gelatineplattenverfahren in je 1 Kubikcentim. Wasser unmittelbar nach der Entnahme der Proben 0 bis viele Millionen Keime; nach zehnstündigem Stehen zeigte sich bei einigen Wasserproben eine erhebliche Zunahme der Keime. Alle Proben enthielten im Wesentlichen nur zwei Arten von Bakterien: 1. ziemlich dicke, unbewegliche Stäbchen (die aber 2-theilig sind), deren Colonien kreisrund, flach sind, glatten Rand und gelblich-weisse Farbe besitzen, und die Gelatine nicht oder höchst langsam verflüssigen. 2. Lebhaft bewegliche, feine Stäbchen (ebenfalls zusammengesetzt), deren Colonien die Gelatine rasch verflüssigen. Durch letztere wird die Untersuchung oft in höchst unangenehmer Weise gestört. Ausser diesen beiden wurden zuweilen in geringer Zahl auch andere Spaltpilze gefunden, z. B. Sarcina und andere, dann und wann auch Sprosshefe. Cholera-, Typhus- und Milzbrandbacillen waren nicht vorhanden.

Ueber die Veränderlichkeit des Spreewassers berichtet G. Frank[5]). Die Untersuchung desselben beim Stralauer Wasserwerk ergab:

1) Compt. rend. 107 S. 908.
2) Archiv der Pharm. 226 S. 761.
3) Annal. industr. 1888 S. 642.
4) Archiv f. Hygiene 1888 S. 105
5) Zeitschrift f. Hygiene 3 S. 380

1886	Rückstand Milligrm.	Ammoniak Milligrm.	Kalk Milligrm.	Oxydirbarkeit Milligrm.	Chlor Milligrm.	Bakterien Milligrm.
6. April	180	0,4	39,6	13,7	21,3	17000
20. "	137	0,75	45,9	20,2	14,5	11100
4. Mai	145	0,5	35,3	18,2	16,3	750
17. "	167	0,8	62,6	22,5	18,1	1860
1. Juni	172	1,75	30,1	23,6	21,7	4000
15. "	172	0,45	56,6	34,1	19,9	3674
1. Juli	187	0,6	56,6	24,4	21,3	7000
15. "	190	0,6	47,5	31,4	21,3	6000
2. August	182	0,3	57,9	22,8	23,1	11000
16. "	182	0,4	49,0	29,7	23,1	5360
1. September	190	0,4	72,2	14,7	23,1	4000
15. "	185	0,4	53,4	18,1	24,9	16000
1. October	178	0,05	57,5	23,8	28,4	4500
15. "	188	Spur	41,9	20,4	26,6	8950
1. November	197	—	52,8	18,1	26,6	4062
15. "	201	1,75	68,3	18,7	26,6	—
1. December	196	Spur	64,3	16,6	24,8	4060
15. "	191	—	53,8	14.9	23,1	3460
3. Januar	190	0,07	61,2	16,5	24,8	1690
1. Februar	202	0,07	66,6	17,2	24,8	5485
1. März	187	0,08	50,0	16,9	23,1	2860

Am 2. Juni 1886 an verschiedenen Stellen entnommene Proben ergaben:

Entnahmestelle	Rückstand Milligr.	Kalk Milligr.	Ammoniak Milligr.	Oxydirbarkeit Milligr.	Chlor Milligr.	Anzahl d. aus 1 Kubikcent. Wasser in Gelatine entwickelten Keime
Oberbaumbrücke	200	104,6	0,3	23,5	20,9	26400
Janowitzbrücke	—	52,3	0,5	21,1	17,4	24900
Friedrichsbrücke	200	63,5	0,25	23,2	18,0	7000
Ebertsbrücke	205	71,0	0,7	23,7	18,2	34000
Marschallbrücke	190	—	0,3	23,4	17,4	80000
Moltkebrücke	160	78,1	0,3	21,4	17,4	108000
Moabiterbrücke	195	—	0,3	22,6	18,2	63000
Hafenplatz	215	93,3	1,0	24,6	18,2	351000
Lichtensteinbrücke	190	59,4	1,0	25,2	19,9	1392000
Ruhlebener Schleuse	205	89,6	1,0	24,6	21,7	1250000
Spandau	205	85,9	1,0	23,8	22,7	50000
Pichelsdorf	195	—	0,8	24,1	20,9	893000
Gatow	195	71,0	0,5	25,7	18,2	117600
Cladow	205	—	0,3	24,6	18,2	sämmtliche Platten verflüss.
Sacrow	190	—	Spuren	24,9	17,4	13400

Im Berliner Kanalwasser hat R. Mori[1]) drei pathogene Bakterien aufgefunden.

Der Bakteriengehalt des Wassers der Leitung für Christiania nimmt nach L. Schmelck[2]) während des Schneeschmelzens bedeutend zu.

1) Zeitschrift f. Hygiene 1888 S. 48.
2) Centralbl. f. Bakteriologie 1888 Nr. 7.

Für die Beurtheilung des Trink- und Nutzwassers stellt Gärtner[1]) folgende Schlusssätze auf:

1. Trink- und Nutzwasser darf weder toxische Substanzen, noch Krankheitskeime enthalten.

2. Die Möglichkeit, dass in ein Trink- und Nutzwasser toxische Stoffe oder Infectionserreger hineingelangen, muss entweder völlig ausgeschlossen sein, oder es müssen Vorkehrungen getroffen sein, welche geeignet sind, die genannten Schädlichkeiten zu entfernen.

3. Trink- und Nutzwasser soll so beschaffen sein, dass es zum Genuss und Gebrauch anregt.

4. Der Nachweis der Giftstoffe wird durch die chemische, der Nachweis der Krankheitskeime durch die mikroskopische und biologische Untersuchung erbracht.

5. Die Möglichkeit einer Intoxication und Infection liegt hauptsächlich dann nahe, wenn sich das Wasser durch die Abgänge der menschlichen Oekonomie verunreinigt erweist.

6. Der Nachweis dieser Verunreinigung wird erbracht in erster Linie durch die chemische Analyse, sodann durch die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung. Bei der Abschätzung der Befunde ist auf die lokalen Verhältnisse die gebührende Rücksicht zu nehmen.

7. Soll ein Wasser zum Genuss und Gebrauch anregen, so dürfen seine physikalischen Eigenschaften nicht zu beanstanden sein, so dürfen ferner die gelösten chemischen Stoffe nach Art und Menge von denen der lokal als gut bekannten Wässer nicht wesentlich abweichen und dürfen endlich organisirte Wesen — oder deren Reste — in irgend erheblicher Menge nicht vorkommen; auch muss jede Verunreinigung durch den menschlichen Haushalt ausgeschlossen sein.

8. Für die Beurtheilung eines Wassers sind vergleichende Untersuchungen mehrerer Wässer gleicher Art aus einer und derselben Gegend erforderlich.

Pouchet bemerkt dazu, zur Zeit beruhe die Beurtheilung eines Trinkwassers auf dem gemeinsamen Resultate der chemischen und bakteriologischen Forschung; keine von beiden, allein angewendet, gestatte ein sicheres Urtheil.

Die pathogenen und saprophytischen Bakterien im Trinkwasser bespricht Gärtner[2]).

Für die Beurtheilung eines Wassers ist nach Weigmann[3]) die chemische Untersuchung noch immer maassgebender als die bacteriologische.

Für die Beurtheilung des Trinkwassers hat der Verein schweizer analytischer Chemiker[4]) am 29. September 1888 folgende Normen aufgestellt:

„Die Sinnenprüfung soll weder ausgesprochene Färbung noch Trübung, weder Geruch, noch fremden Geschmack des Wassers zeigen.

Die mikroskopische Prüfung soll keine lebenden Infusorien in dem Wasser nachweisen lassen.

Die bakterielle Untersuchung soll nicht mehr als 150 Pilzcolonien in 1 Kubikcentim. Wasser ergeben.

Die chemischen Untersuchungsresultate sind in erster Linie zu vergleichen mit denjenigen, welche reines Wasser der gleichen Oertlichkeit und

1) Vierteljahrschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1888 S. 208.
2) Corresp. d. allgem. ärztlichen Ver. 1888 Nr. 2.
3) Zeitschrift f. Medicinalbeamte 1888 Heft 3.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 668.

Art ergibt. Es werden sich dabei Verunreinigungen durch abweichende Zusammensetzung manifestiren.

Sofern solches Material nicht vorliegt, müssen wir uns an sogen. Grenzzahlen als zulässige Maximalmengen halten. Es sind dies die folgenden:

1. Feste Bestandtheile:	500 Milligrm. i. Liter.
2. Oxydirdarkeit (als $KMnO_4$):	10 „
oder als „organische Substanz“:	50 „
3. Ammoniak, direkt:	leise Spur
desgl. durch Destillation:	0,02 Milligrm.
4. Albuminoïdes Ammoniak:	0,05 „
5. Salpetrige Säure:	keine
6. Salpetersäure (als N_2O_5):	20 Milligrm.
7. Chloride (als Cl):	20 „
8. Sulfate: je nach Oertlichkeit und Gebirgsformation.	

Wenn also diese Zahlen überschritten werden, so wäre das betreffende Wasser als „verdächtig“ zu beanstanden, wobei allerdings das Hauptgewicht auf Oxydirbarkeit, Ammoniak, albuminoïdes Ammoniak, salpetrige Säure und Chloride (auf letztere, wenn in Verbindung mit vorhergenannten) zu legen ist.“ (Diese Grenzzahlen sind natürlich vorsichtig aufzufassen. *F.*)

Zur Beurtheilung von Trinkwasser macht E. Reichardt[1]) Bemerkungen, auf welche verwiesen werden muss.

Typhuskeime wurden von V. C. Vaughan und F. G. Novy[2]) in einem Brunnenwasser nachgewiesen.

Zur quantitativen Bestimmung der Keime im Wasser werden nach W. Hesse[3]) in 4 Centim. weite und 22 Centim. hohe Reagirgläser 10 bis 20 Grm. Nährgelatine gethan, mit Wattepfropfen verschlossen, mit Pergamentpapier überbunden und im Dampfapparate sterilisirt. Dann wird die zu untersuchende Wasserprobe eingeführt, die Gelatine durch Einstellen der Gläser in Wasser von 40° verflüssigt, durch Schwenken mit dem Zusatz gut gemischt und in möglichst gleichmässiger Schicht auf der Innenfläche der Gläser ausgebreitet, indem man die Gläser unter einem, auf ihre Aussenfläche gerichteten Wasserstrahl in nahezu wagerechter Lage bis zum Erstarren des Inhaltes fortwährend dreht. Die Gläser werden mit Gummikappen verschlossen und bei Zimmerwärme aufbewahrt.

Zur mikroskopischen Wasseruntersuchung empfiehlt G. Marpmann[4]) die Nährgelatine in folgender Weise herzustellen. Man digerirt 10 Grm. gekochtes Hühnereiweiss mit 10 Tropfen Salzsäure und 200 Grm. Wasser, bis das Eiweiss auf kleine Reste aufgelöst ist, dann setzt man 2 Grm. Fleischextract zu und filtrirt. In einer Porzellanschale erweicht man 25 Grm. weisse Gelatine mit $^1/_2$ Liter Wasser, giesst das Wasser nach Verlauf einer halben Stunde ab und giesst zu der gequollenen Gelatine die Peptonlösung. Nach 12 Stunden wird diese Mischung aufgekocht, während des Kochens mit einem zu Schaum geschlagenen Eiweiss und 30 Grm. Spiritus gemischt, tüchtig umgerührt

1) Archiv der Pharm. 226 S. 1049.
2) Pharm. Rundschau 1888 S. 27.
3) Zeitschrift f. Hygiene 1888 S. 22.
4) Archiv der Pharm. 226 S. 682.

und, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, durch ein Wattefilter filtrirt. Die Gelatinelösung muss vollkommen durchsichtig klar und goldgelb sein, die Reaction muss vollkommen neutral bleiben, sollte noch eine saure Reaction vorherrschen, so setzt man vor dem Filtriren etwas reinen kohlensauren Kalk zu.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Wasser titrirt L. Vignon[1]) 50 Kubikcentim. nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn mit Kalkwasser, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet; dies ist in etwa einer Stunde zu erreichen. Ausserdem werden 50 Kubikcentim. desselben Wassers, nachdem durch Kochen die Kohlensäure ausgetrieben ist, mit der gleichen Menge Phenolphtaleïnlösung versetzt und durch einige Tropfen Kalkwasser roth gefärbt. Beide Flüssigkeiten werden auf das gleiche Volumen gebracht und mit Hülfe von Kalkwasser in denselben gleiche Farbentöne hergestellt. Die Differenz der verbrauchten Kubikcentim. Kalkwasser ist auf Kohlensäure umzurechnen. Das Volumen der Kohlensäure wird erhalten nach der Formel Kubikcentim. $CO^2 = n . G/n^1 \times 0{,}3$; n = Kubikcentim. Kalkwasser, G = Grm. Kalkhydrat im Liter Kalkwasser und n^1 = Kubikcentim. der Wasserprobe. Calcium- und Magnesiumchlorid, -sulfat und -nitrat beeinflussen die Bestimmung der Kohlensäure in keiner Weise. Enthält das Wasser Magnesiumcarbonat, so ist dieses vor der Titration mit Calciumchlorid zu zersetzen. (Vgl. J. 1888. 1117.)

Zur Bestimmung des Gasgehaltes des Wassers beschreibt Lalieu[2]) einen Apparat.

Apparate zum gasverlustfreien Anbohren der Korke der Mineralwasserflaschen zur Bestimmung der Kohlensäure beschreibt C. Reinhardt[3]).

Zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern setzt W. Borchers[4]) vor dem Auskochen etwas Chlorbaryum zu, um die Alkalibicarbonate zu zersetzen.

Zur Bestimmung des freien Sauerstoffes in Wasser versetzt Blarez[5]) 250 Kubikcentim. Wasser unter Luftabschluss mit 10 Kubikcentim. Normalnatronlauge, dann mit 5 Kubikcentim. einer Lösung von 40 Grm. Ferroammoniumsulfat im Liter, säuert an und titrirt mit Kaliumpermanganat zurück. — Fast genau dasselbe Verfahren empfiehlt Lalieu[6]).

Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes empfiehlt L. W. Winkler[7]) folgendes Verfahren. Man oxydirt durch

1) Compt. rend. 105 S. 1122.
2) Journ. pharm. d'Anvers 1887 S. 368; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *73.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *48.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. *720.
5) Journ. de pharm. et de chim. 18 S. 55.
6) Journ. pharm. d'Anvers 1887 S. 570.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. *2843.

den in einer gewogenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganohydrat in Gegenwart von Alkali zu Manganihydrat. Hernach setzt man zur Flüssigkeit Jodkalium und Salzsäure, wobei sich eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses titrirt man mit Natriumthiosulfatlösung, woraus sich die Sauerstoffmenge genau berechnen lässt. — Zur Ausführung wendet man eine ungefähr zweimal normale Manganochloridlösung an (in 100 Kubikcentim. 40 Grm. $MnCl_2 . 4H_2O$). Man achte darauf, dass das Manganochlorid nicht mit Eisen verunreinigt sei. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung scheide es höchstens Spuren von Jod aus. Weiterhin bereite man eine concentrirte Natriumhydratlösung. Das käufliche Natriumhydrat ist seines Nitritgehaltes wegen ungeeignet. Man kocht die Lauge in gewohnter Weise aus krystallisirtem Natriumcarbonat mit Calciumhydrat, am zweckmässigsten in einer Silberschale. Zu beachten ist, dass hauptsächlich die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases mit der Lauge nicht in Berührung kommen, weil die Lauge dadurch mit viel Salpetrigsäure verunreinigt wird. Man concentrirt die Lauge in einer Silberschale, bis sie ungefähr achtmal normal geworden. In einem Theile des so gewonnenen Natriumhydrates löst man Jodkalium auf; in 100 Kubikcentim. etwa 10 Grm. Der Rest der Lauge ist in geeigneter Weise aufzubewahren. Eine verdünnte, mit Salzsäure übersättigte Probe der jodkaliumhaltigen Natriumhydratlösung bläue eine Stärkelösung nicht sogleich; auch enthalte sie wenig Carbonat. — Die Bestimmungen führt man in starkwandigen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 Kubikcentim. fassenden Flaschen aus, deren Inhalt man genau bestimmt. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an; dieses einfach in die Flasche zu giessen, kann in dem Falle erlaubt werden, wenn das Wasser mit Luft gesättigt ist, entgegengesetzten Falles hat man das Wasser so lange durch die Flasche zu leiten, bis eine vollständige Erneuerung desselben anzunehmen ist. Die Reagentien sind sogleich in die Flasche einzuführen. Man benützt hierzu mit langem, engen Stiele versehene Pipetten von ungefähr 1 Kubikcentim. Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefässes einsenkt. Vorerst trägt man eine Pipette von der jodkaliumhaltigen Natriumhydratlösung ein, hernach eine solche von der Manganosalzlösung. Man verschliesst die Flasche mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen in ihr zurückbleiben und wendet sie einigemale um, um ihren Inhalt zu mischen. Es schwimmt ein dichter, flockiger Niederschlag in der Flüssigkeit, welcher sich rasch absetzt. Wenn der Niederschlag (nach Verlauf einiger Minuten) sich soweit gesetzt hat, dass der obere Theil der Flüssigkeit in der Flasche klar erscheint (wenn die Zeit nicht drängt, ist es gerathener, den Niederschlag vollständig setzen zu lassen) öffnet man die Flasche und trägt mit einer langstieligen Pipette ungefähr 3 Kubikcentim. reine rauchende Salzsäure ein. Man verschliesst die Flasche abermals und mischt ihren Inhalt; der Niederschlag löst sich rasch und man erhält eine vom Jod gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher das Jod in bekannter

Weise mit Natriumthiosulfat gemessen wird. — Praktisch wird eine $^1/_{100}$ normale Thiosulfatlösung am zweckmässigsten sein, einem jeden Kubikcentim. entsprechen 0,055825 Kubikcentim. Sauerstoff (bei 0° und 760 Millim. Druck). Man erhält die in 1000 Kubikcentim. Wasser gelöste Sauerstoffmenge (A) in Kubikcentim., wenn man in die Formel die entsprechenden Werthe einsetzt:

$$A = \frac{0.055825 . n . 1000}{v},$$

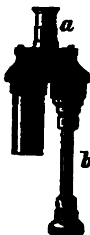
n bedeutet die Anzahl der verbrauchten Kubikcentim. von der $^1/_{100}$-Normallösung, v das Volum der Flasche in Kubikcentimeter. — Da Manganocarbonat dem Sauerstoffe gegenüber sich indifferent verhält, muss bei jenem Wasser, welches bedeutendere Mengen Kohlensäure enthält, mehr Reagens angewendet werden. Für eine Flasche Brunnenwasser genügen gewöhnlich 2 Pipetten Reagens. Je grösser die Menge des überschüssigen Manganohydrat ist, um so leichter setzt sich der Niederschlag. (Vergl. J. 1887. 1117.)

Zum Bestimmen des Ammoniaks im Wasser empfiehlt M. Müller[1]) das colorimetrische Verfahren mit Nesslers Reagens. Enthalten die zu prüfenden Wasser Kalkverbindungen, so müssen diese vor dem Zusatz des Nessler'schen Reagens durch wenige Kubikcentim. einer Lösung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat und nachherige Filtration hiervon befreit werden. Nur Wasser von sehr geringem Ammoniakgehalte können auf diese Weise quantitativ untersucht werden; das die Färbung hervorrufende Diquecksilberammoniumjodid muss gewissermaassen noch in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Es ist dieses der Fall, wenn 100 Kubikcentimeter Wasser nicht mehr als 0,1, allerhöchstens 0,2 Milligrm. Ammoniak enthalten; bei höherem Gehalte muss vor Zusatz des Nessler'schen Reagens mit ammoniakfreiem Wasser entsprechend verdünnt werden. — Müller verwendet, anstatt mit Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalte zu vergleichen, entsprechend gefärbte Gläser und stellt die zur Vergleichung nöthigen verschiedenen Farbentiefen durch Aufeinanderlegen mehrerer solcher Gläser her. — Das entsprechend vorbereitete und mit Nessler'schem Reagens versetzte Wasser wird in ein gläsernes Rohr von 100 Millim. Länge eingefüllt. Es sind hierzu besonders die bekannten Polarisationsröhren sehr geeignet. Zweckmässig ist es, das Glas mit dunklem Papier zu bekleben, um das seitliche Eindringen von Licht zu verhindern. Zur Aufnahme der kreisrund geschnittenen gelben Gläser von 24 Millim. Durchmesser dient eine weitere kurze Metallhülse, die unten, um das Hindurchfallen der Gläser zu verhüten, mit einem kleinen, nach Innen gehenden Rande versehen ist. — Um die Farbe der Flüssigkeit im Rohr und die der Gläser zugleich beobachten und vergleichen zu können, ist die eine Verschraubung des Rohres soweit abgedreht, dass sie genau in den Rohrstutzen des Kopfes, wie sich ein solcher auch auf dem bekannten Stammer'schen Farben-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *245.

maass befindet, passt, während die für die gelben Gläser bestimmte Metallhülse leicht über den anderen Stutzen zu schieben sein muss (Fig. 146). Richtet man nun den Apparat gegen ein scharf beleuchtetes weisses Papier, so beobachtet man durch das Ocular *a* ein in zwei Hälften getheiltes, rundes Gesichtsfeld, wovon die eine Hälfte die Färbung der Flüssigkeit, die andere die der Gläser wiedergibt. Durch Vermehren oder Vermindern der Gläser lässt sich nun leicht völlige oder annähernde Farbengleichheit erzielen. Man versetzt etwa 100 Kubikcentim. des zu prüfenden Wassers, sofern dasselbe Kalkverbindungen oder dergl. enthält, mit 1 Kubikcentim. einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydrat, jedenfalls aber stets mit etwas Natriumhydrat, um die vorhandene Kohlensäure sicher zu binden, filtrirt und fügt etwa 0,5 Kubikcentim. Nessler'sches Reagens hinzu. Mit der bei Gegenwart von Ammoniak jetzt gefärbten Flüssigkeit wird das Rohr *b* gefüllt und nun mittels der Gläser die Farbenstärke bestimmt. Ist die Färbung intensiver als die der 6 Gläser, enthält also das Wasser mehr als 0,2 Milligrm. Ammoniak in 100 Kubikcentim., so muss eine zweite Probe entsprechend verdünnt werden. Da man für die Bestimmung selbst nur sehr wenig Wasser braucht (das Rohr fasst nur etwa 10 Kubikcentim. Flüssigkeit) so thut man gut, von dem filtrirten alkalischen Wasser zuerst nur etwa 10 Kubikcentim. mit einigen Tropfen Reagens zu versetzen und eventuell dann weitere 10 Kubikcentim. in kleinen getheilten Cylindern entsprechend mit reinem Wasser zu verdünnen.

Fig. 146.



Die Reduction von Salpetersäure durch Mikroorganismen, welche in natürlichen Wässern und in der Atmosphäre vorkommen, untersuchte P. F. Frankland[1]). Die Hälfte der untersuchten Mikroorganismen vermag überhaupt die Salpetersäure im Wasser nicht zu reduciren, einerlei ob Luft zutritt oder nicht. Die übrigen reducirten das Nitrat zu Nitrit, niemals aber bis zur Bildung von Ammoniak.

Zur Schätzung der Nitrate in natürlichen Wässern werden nach S. C. Hooker[2]) 2 Kubikcentim. Wasser mit etwa 4 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure vermischt und nach dem Abkühlen eine kleine Menge Schwefelsäure, welche Carbazol gelöst enthält, zugesetzt. Die hervorgerufene grüne Färbung wird verglichen mit derjenigen, welche verschiedene Mengen einer Lösung von Kaliumnitrat von bestimmtem Gehalt unter genau ähnlichen Bedingungen hervorrufen, bis die Farbe in beiden Fällen gleich ist.

Zum Nachweis der Salpetersäure im Wasser reducirt O. Binder[3]) dieselbe mit Zinkstaub und Schwefelsäure und prüft mit Jodkaliumstärke. Beim Eindampfen des Wassers über freier Flamme nimmt dasselbe Schwefelsäure auf.

1) Journ. Chem. Soc. 1888 S. 373.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3302.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 606.

Zur Nachweisung der organischen Stoffe im Wasser empfiehlt P. Griess[1]) die Para-Diazobenzolschwefelsäure. Man verwendet dieselbe in verdünnter, schwach alkalischer Auflösung, wie eine solche entsteht, wenn die Diazosäure mit der 100fachen Menge Wasser vermischt und hernach etwas überschüssige Natronlauge hinzugefügt wird. Wegen der Eigenschaft einer so bereiteten Lösung sich von selbst nach und nach gelb zu färben, ist es nöthig, sie stets nur im frischen Zustande zu gebrauchen, und es empfiehlt sich deshalb auch immer nur sehr geringe Mengen davon auf einmal darzustellen. Wie bei der colorimetrischen Ammoniakbestimmung bringt man das zu untersuchende Wasser in einen hohen, etwa 100 Kubikcentim. fassenden Cylinder von farblosem Glase, den man vor ein Fenster auf eine weisse Unterlage stellt. Man fügt nun zu dem Wasser 2 bis 4 Tropfen der Diazosäurelösung, rührt um und beobachtet sofort, ob eine Farbenveränderung bemerkbar ist. Tritt eine solche innerhalb 5 Minuten nicht ein, so kann die nahezu vollständige Abwesenheit von organischen, menschlichen und thierischen Auswurf- und Verwesungsstoffen angenommen werden, wogegen durch eine mehr oder minder bedeutende Gelbfärbung die Gegenwart von mehr oder minder grossen Mengen der letzteren angezeigt wird. Man kann den Versuch auch so anstellen, dass man das zu untersuchende Wasser zunächst mit 1 bis 2 Tropfen Verbrennungskalilauge versetzt und dann ein stecknadelkopfgrosses Stückchen von Diazobenzolschwefelsäure hinzufügt und umrührt. — Gutes Quellwasser zeigt diese Reaction nicht; vermischt man aber etwa 100 Kubikcentim. desselben mit mehreren Tropfen Abflusswasser aus Stadtkanälen, so ist sie in der Regel sofort bemerkbar. — 100 Kubikcentim. Wasser, welche $^1/_{10}$ Kubikcentim. normalen Menschenharn beigemischt enthielt, nahm nach Zusatz der Diazosäurelösung nahe denselben Farbenton an, als derjenige ist, welcher durch das Nessler'sche Reagens in derselben Menge Wasser erzeugt wird, in der sich $^1/_{20}$ Milligrm. Ammoniak gelöst befindet. — Erinnert man sich, dass in den thierischen Auswurfstoffen, sowie auch in den Verwesungsprodukten von Thier- und Pflanzenbestandtheilen Phenol, Kresol, Skatol, Indol u. s. w. vorhanden sind, so wird man über die Ursache der in Rede stehenden Farbenreaction wohl nur selten im Zweifel sein können. Es vereinigt sich nämlich die Diazobenzolschwefelsäure mit diesen Stoffen zu Azoverbindungen, durch welche die Färbung der betreffenden Flüssigkeiten bewirkt wird.

Zur Härtebestimmung des Wassers mit Seifenlösung hat L. L. de Koninck[2]) eine Tabelle berechnet.

Zur Härtebestimmung des Wassers mit Seifenlösung empfiehlt E. v. Cochenhausen[3]) Gypslösung von bestimmtem Gehalt dadurch herzustellen, dass Kalkwasser mit Normalschwefelsäure titrirt

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1830.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 570.
3) Journ. f. prakt. Chemie 37 S. 413.

wird. (Die Seifenlösung ist durchaus unzuverlässig; vgl. J. 1887. 1117.)

Zur Wasseranalyse macht A. H. Allen[1]) Bemerkungen, die jedoch nichts Neues enthalten.

Zur Bestimmung des Eisens in Wasser versetzt A. F. Jolles[2]) 100 Kubikcentim. des zu prüfenden Wassers mit Rhodankaliumlösung und vergleicht die Farbe mit ebenso behandelten Eisenlösungen von bekanntem Gehalt. Der Eisengehalt von 100 Kubikcentim. muss zwischen 0,05 und 0,4 Milligrm. betragen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Blei in Wasser werden nach L. Liebermann[3]) zwei ganz gleiche Bechergläser mit 200 Kubikcentim. destillirten Wassers, 10 Kubikcentim. Salzsäure (1:3) und 20 Kubikcentim. gesättigten Schwefelwasserstoffwassers beschickt, gut durchgerührt und auf eine weisse Unterlage gestellt. In das eine Becherglas werden nun 3,5 Kubikcentim. der zu prüfenden Bleilösung getröpfelt und gut durchgerührt, in das andere aus einer Bürette so viel von der Normallösung, bis die Färbung in beiden Bechergläsern gleich ist.

Zur Bestimmung von Brom in Seewasser schlägt F. Gutzkow[4]) folgenden Weg ein: 1. Trennung des Broms als Kupferbromür. 2. Ueberführung des Kupferbromürs in Zinkbromid. 3. Titration durch Natriumhypochlorit. Als Neuerung hebt er selbst eine Art fractionirter Titration hervor. Die Flasche, welche die zu titrirende Flüssigkeit enthält, ist mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel versehen. Durch die eine Oeffnung geht ein kurzes, durch die andere ein längeres bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr. Das aus der Flasche hervorragende Ende dieses letzteren ist mittels Gummischlauches, welcher mit Quetschhahn versehen ist, mit einem mohnkapselförmigen Trichter verbunden und fasst dieser bis zu einer Marke ein bestimmtes Volumen. Von der in der Flasche befindlichen Flüssigkeit wird nun durch Einblasen in das kurze Rohr der Trichter bis zur Marke gefüllt, der Quetschhahn geschlossen und der im Trichter befindliche Theil der Flüssigkeit für sich titrirt. Aus dem Verbrauch von Normallösung für diesen Theil kann man den Bedarf für das Ganze annähernd berechnen und so die Endreaction sicherer treffen. Durch Oeffnen des Quetschhahnes lässt man den titrirten Theil der Lösung wieder in den Kolben zurückfliessen und titrirt nun zu Ende, indem man die Normallösung durch das Trichterrohr nachfliessen lässt.

Die Bestimmung von Lithium in Mineralwasser beschreibt A. Carnot[5]).

---

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 795.
2) Archiv f. Hygiene 1888 S. 402.
3) Pharm. Centralh. 1888 S. 10.
4) Chemic. News 56 S. 190.
5) Compt. rend. 107 S. 237 u. 339; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 493.

Phosphorsäurebestimmung. Zur Bestimmung von Phosphorsäure in Abwässern u. dgl. versetzt L. Phipson[1]) das Wasser mit einer kleinen Menge Alaunlösung und einigen Tropfen Ammoniak. Ohne den entstehenden Niederschlag zu entfernen, wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure deutlich angesäuert. Die phosphorsaure Thonerde bleibt ungelöst, wird abfiltrirt und in bekannter Weise weiter behandelt. Man soll auf diese Weise die geringste Menge Phosphorsäure nachweisen oder quantitativ bestimmen können.

Bleiröhren. Carnelly und Frew[2]) untersuchten Bleiröhren, welche etwa 100 Jahre für die Wasserversorgung von Fingask Castle gedient hatten. Die Röhren waren, soweit wie dieselben auf Steinen gelegen und in Kalk eingebettet waren, fast vollkommen zerstört, an vielen Stellen ganz durchgefressen oder in ausgedehnter Weise stark angefressen. Die Vertiefungen und Löcher waren mit einer festen rothen Masse ausgefüllt, welche mit einem dünnen weissen Ueberzug versehen war. Die Analyse dieser Krusten ergab:

	I (roth)	II (weiss)
PbO	98,38	95,65
CaO	0,38	Spur
FeO	0,27	0,07
MgO	0,06	0,14
CO_2	1,07	3,02
SiO_2	0,20	1,12 (SiO₂, Cl, H₂O zusammen)
Cl	0,01	
H_2O	0,08	

Die Röhren waren von aussen angefressen, im Innern waren sie bis auf die Löcher glatt und nur mit einer dünnen Kruste bedeckt. — Eine zweite Röhre, welche auch in der Nähe von Perth etwa 80 Jahre in blauem Thon gelegen hatte, war ebenfalls stark zerfressen, Krusten und Ansätze hatten sich jedoch nicht gebildet. — Die Verf. stellten Versuche

	Bleiverlust in Procenten					
	Schalen			Flaschen		
	28	14	14	28	14	14
Kalk	1,064	0,600	0,567	0,082	0,220	0,172
Wasser	0,461	0,414	0,430	0,064	0,108	0,133
Kalk und Sand	0,322	0,381	0,403	0,037	0,140	0,172
Torf	0,113	0,070	0,100	0,064	0,120	0,084
Aluminiumhydrat	0,037	0,023	0,025	0,049	0,028	0,043
Calciumcarbonat	0,019	0,018	0,013	0,001	0,013	0,013
Sand	0,015	0,012	0,012	—	0,015	0,012
Alter Mörtel	0,007	0,012	0,007	0,003	0,007	0,007
Calciumcarbonat und Sand	0	0,010	0,005	0,001	0,011	0,002

1) Chemic. News 56 S. 251.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 15.

darüber an, in welcher Weise Bleistücke von verschiedenen Stoffen, wie Kalk, Sand u. dgl. bei Abschluss oder Anwesenheit von Luft angefressen werden. Sie rührten die betreffenden Stoffe mit Wasser an und stellten die gereinigten und gewogenen Bleistücke hinein. Als Gefässe wurden offene Schalen oder, bei Luftabschluss, verschliessbare Flaschen benutzt. Nach Ablauf der festgesetzten Zeit wurden die Bleistücke nach dem Reinigen abermals gewogen. Sämmtliche Versuche wurden unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Dauer 28 bez. 14 Tage.

In der folgenden Tabelle sind auch Stoffe aufgeführt, welche in Wasser löslich sind. Es sind die Mengen angegeben, welche in 50 Kubikcentim. Wasser gelöst wurden. Die nicht löslichen Stoffe sind wiederum mit Wasser zu einer Paste angerührt.

Zeitdauer 28 Tage	In 50 Kubikcent. gelöst	Bleiverlust in Procenten	
		Schalen	Flaschen
Ammoniumnitrat	0,1 Grm.	1,829	1,493
Wasser		0,766	0,058
Kaliumnitrat	0,1 „	0,544	0,008
Calciumsulfat		0,133	0,071
Magnesiumsulfat	25,6 „	0,039	0,019
Blauer Thon		0,033	0,046
Magnesiumoxyd		0,012	0,008
Calciumsilicat		0,010	0,010

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass im Allgemeinen der Bleiverlust bei Zutritt von Luft grösser ist, als bei Luftabschluss. Bei Gegenwart von Luft ist Wasser, welches Kaliumnitrat oder Kalk enthält, für Blei sehr verderblich. Das energische Angreifen von Blei durch Kalk erklärt die Zerstörung der Röhren von Fingask Castle.

Die ausgedehnten Vergiftungen durch bleihaltiges Leitungswasser in Dessau wurden nach C. Heyer[1]) durch den Gehalt des Leitungswassers an freier Kohlensäure veranlasst. Seitdem in das Wasser soviel gepulverter Kalkspath eingestreut wird, dass die Kohlensäure Calciumbicarbonat bildet, werden die Bleirohre nicht mehr durch das Wasser angegriffen.

Wasserversorgung. Das Wasser der Königsberger Wasserleitung, sog. Grundwasser, enthält soviel Eisen, dass es zum Waschen u. dgl. nicht benutzt werden konnte, ausserdem theils durch ausgeschiedenes Eisenhydrat, theils durch massenhafte Algenbildung (Crenothrix, Leptothrix) das Röhrennetz füllte. Jetzt wird es einige Kilometer weit durch einen offenen Graben geleitet und dann filtrirt. Die bisherigen Uebelstände sind dadurch völlig gehoben[2]).

1) C. Heyer: Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. (Dessau 1888.) Pr. 1,20 M.
2) Vierteljahrschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1888 S. 339.

Zur Herstellung von Trinkwasser wird das Wasser nach Ch. Tellier (D. R. P. Nr. 42740) zur Abscheidung des Kalkes und zur Tödtung von Bakterien gekocht. Um die in ihm gelöste Luft nicht entweichen zu lassen, geschieht dies in einem geschlossenen Gefässe, dann wird filtrirt. Den Apparat bildet ein starkwandiger Cylinder mit fest verschraubbarem Einlassstutzen, Lufthahn, Stutzenverlängerungen, welche die vollständige Füllung mit Wasser mit Rücksicht auf Explosionen verhindern. Derselbe besitzt ferner einen mit Schwamm, Kohle oder dergleichen gefüllten Filtrirkörper und Ablasshahn. Diese Cylinder werden in einem kleinen Ofen in einem Bade von Seesalz, Potasche oder Chlorcalcium eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten kann man das gereinigte Wasser durch den Filtrirkörper abziehen. In 10 Stunden kocht man so 40 Cylinder Wasser ab, welche für den Bedarf eines Hausstandes, einer Gesellschaft oder eines kleinen Spitals ausreichen, während für grösseren Bedarf andere Einrichtungen erforderlich sind (?).

Das Wasserwerk der Stadt Worms mit bedeckten Filtern beschreibt H. Gruner[1]), — das Aachener Wasserwerk G. Siedamgrotzky[2]), — H. Kullmann[3]) die Pumpstation des Wasserwerkes der Stadt Fürth.

Die Wasserversorgung von La Chaux-de-Fonds wird beschrieben[4]).

Das Wasserwerk der Stadt Arnsberg beschreibt L. Disselhoff[5]).

Die Temperatur des Wassers in den Leitungen besprechen Forchheimer[6]) und G. Perisini[7]).

Die Filter von J. W. Hyat (*D. R. P. Nr. 42082 und 43039) erscheinen wenig empfehlenswerth.

E. Th. G. Thorn (*D. R. P. Nr. 44317) empfiehlt ein Filter, gekennzeichnet durch das im Innern des Behälters *a* (Fig. 147 S. 572) angeordnete Standrohr *d* mit der nach abwärts gerichteten weiten Mündung *e* zum Aufwirbeln der sich mit der zu reinigenden Flüssigkeit vermischenden Klärungsstoffe und der in Düsen- oder Brausenform endenden, gegen den Filtrirkörper gerichteten engeren Mündung *f* zur Reinhaltung der Oberfläche der letzteren.

Für Wasserfiltration empfiehlt A. J. C. Snyders[8]) Asbestfilter.

Einen Wasserdestillirapparat für Schiffe beschreibt A. L. Normandy (Engl. P. 1886 Nr. 12419)[9]).

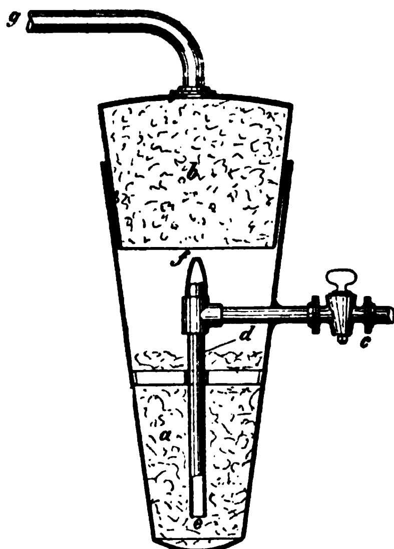
---

1) Civilingen. 1888 S. *387.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *892.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *373.
4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *662.
5) Glaser's Annal. 1888 S. *157.
6) Zeitschrift d. Hannover. Architekt.-Ver. 1888 S. 181; Glaser's Annal. 1888 2 S. 36.
7) Journ. f. Gasbeleuchtung 1888 S. 669.
8) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1693.
9) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *515.

Dampfkesselspeisewasser. Rostbildungen im Dampfkessel, wie sie schon vor 10 Jahren der Verf. untersuchte, beschreibt als völlig neu F. Muck[1]).

Chlormagnesiumhaltiges Wasser veranlasste nach R. W. E. Macivor[2]) das Rosten der Locomotivkessel.

Fig. 147.



Zur Verhütung von Kesselsteinbildungen will P. Unruh (D. R. P. Nr. 45 108) Kartoffelfruchtwasser mit in den Dampfkessel pumpen. (Kartoffeln sind schon längst gegen Kesselstein verwandt, sie vermindern aber nur unter besonderen Verhältnissen die Kesselsteinbildung. Derartige Stoffe haben ausserdem den Nachtheil, dass das Wasser leicht überkocht. Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 239.)

Eine Vorrichtung zur Abscheidung des Fettes aus Speisewasser beschreibt N. H. Daniels (D. R. P. Nr. 44 561).

Schlammsammler beschreiben G. W. Allen (*D. R. P. Nr. 44 617), — Breda u. Co. (*D. R. P. Nr. 41 850), — Derveaux[3]), — W. Oliphant (*D. R. P. Nr. 45 692) einen mit Abdampf geheizten Apparat zum Vorwärmen und Reinigen des Kesselspeisewassers.

Zum Reinigen des Speisewassers will E. Froitzheim (D. R. P. Nr. 44 799) Vorrichtungen zur selbstständigen Regelung des Wasser- und Chemikalienzuflusses verwenden[4]).

Die Reinigung des Dampfkesselspeisewassers bespricht G. Nimax[5]), ohne aber etwas Neues zu bringen. —

Mineralwasser. Ein Säuregefäss mit Messvorrichtung für Kohlensäureentwickler beschreibt W. Huch (*D. R. P. Nr. 44 151)[6]).

Polizeiverordnung betreffend den Betrieb von Mineralwasserfabriken in Berlin:

---

1) Stahl und Eisen 1888 S. 837.
2) Chemic. News 56 S. 201.
3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *115.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *668.
5) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 358.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *557.

1. Die Räume, in welchen künstliche Mineralwasser dargestellt werden, müssen gut ventilirt, geräumig und so hell sein, dass die darin aufgestellten Apparate in allen Einzelheiten genau beobachtet werden können.

2. Die Verwendung von Brunnenwasser ist ausgeschlossen.

3. Die bei der Bereitung der Mineralwasser zu verwendenden Salze müssen die, durch die Pharmakopöe vorgeschriebene chemische Reinheit haben.

4. Alle Apparate, in welchen ein, den gewöhnlichen Luftdruck übersteigender Druck hervorgebracht wird, sind aus gutem Kupferblech, welches innen stark verzinnt ist, herzustellen. Der bei der Arbeit herrschende Maximaldruck ist in unabnehmbarer Schrift auf dem Apparat deutlich anzugeben.

5. Diese Apparate sind mit Manometer und Sicherheitsventil zu versehen, welche den Druck im Apparate genau angeben, beziehungsweise bei der Ueberschreitung desselben abblasen. Die Sicherheitsventile dürfen nicht überlastet, nicht mit Gummiplatten versehen oder gar festgekeilt werden.

6. Bei denjenigen Anlagen, in welchen flüssige Kohlensäure zur Verwendung gelangt, ist zwischen der Flasche, in welcher die flüssige Kohlensäure bezogen wird und dem Mischgefäss ein Expansionsgefäss von dem Inhalte von mindestens 100 Litern einzuschalten. Die Flasche muss mit Reductionsventil versehen, das Expansionsgefäss so, wie unter 4 und 5 angeordnet, beschaffen sein.

7. Der Betrieb darf nicht eher begonnen werden, als bis die Prüfung der Betriebsstätte und der aufgestellten Apparate auf ihre Beschaffenheit bez. Zuverlässigkeit nach Maassgabe dieser Verordnung durch einen Sachverständigen erfolgt, eine Bescheinigung darüber dem Polizei-Präsidium vorgelegt und Genehmigung des Betriebs ertheilt worden ist.

8. Die Apparate werden alle zwei Jahre auf ihre gute Verzinnung und auf ihre Zuverlässigkeit, indem sie dem $1^1/_2$fachen Ueberdrucke ausgesetzt werden, durch einen Sachverständigen geprüft. Der Nachweis der erfolgten Prüfung ist durch Vorlage der Bescheinigung dieses Sachverständigen dem Polizei-Präsidium oder dessen Vertretern auf Erfordern zu führen.

Diese Vorschrift erstreckt sich auf die tragbaren Gefässe, in welchen die kohlensäurehaltigen Wasser zum Ausschank ausserhalb des Fabriklokals gelangen.

9. Die Sachverständigen (siehe 7 und 8) werden vom Polizei-Präsidium ernannt, welches auch die, von den Unternehmern zu zahlenden Prüfungsgebühren festsetzt.

10. Zur thunlichsten Sicherung der Arbeiter gegen Gefahren sind ferner die mit kohlensäurehaltigem Wasser gefüllten Flaschen bei ihrem Verschliessen mit Sicherheitskörben aus starkem enggeflochtenem Draht zu überdecken, auch sind geeignete Schutzbrillen vorzuhalten.

11. Uebertretungen dieser Verordnungen werden, sofern nicht die Bestimmungen des § 147 zu 4 der Gewerbe-Ordnung bez. des § 367 Nr. 6 des Strafgesetzbuchs Anwendung finden, mit Geldstrafe bis zu 30 Mark bestraft, an deren Stelle im Falle des Unvermögens entsprechende Haft tritt.

12. Vorstehende Polizei-Verordnung tritt mit dem 15. Mai 1888 in Kraft.

Berlin, den 9. April 1888.

Der Polizei-Präsident: von Richthofen.

Eis. Den Reinlichkeitszustand des natürlichen und künstlichen Eises untersuchte A. Heyroth[1]). Die chemische Untersuchung des in Berlin verkauften Natureises ergab nur etwa $^1/_{10}$ des Gehaltes an festen Stoffen, welche man sonst im Wasser der Flussläufe und Seen von Berlin und Umgebung zu finden gewohnt ist. Im Vergleich zur Durchschnittszusammensetzung der bezüglichen Eissorten zeigte das Wasser der Spree vor dem Stralauer Thor während der Monate December, Januar und Februar im Mittel (Milligrm. im Liter):

---

1) Mittheil. des Kaiserl. Gesundheitsamts 1888.

Gehalt an: (Milligrm. im Liter)	1884/85		1885/86	
	Eis	Wasser	Eis	Wasser
Rückstand	15,3	185,1	20,5	198,7
Glühverlust	6,0	80,0	11,5	74,6
Chlor	1,6	19,8	0	22,9
Kalk	0	50,1	0	57,5
Ammoniak	0,65	0,16	0,21	0,1
Oxydirbarkeit	2,7	20,4	4,37	16,8

Es ist beachtenswerth, dass die organischen Stoffe und das Ammoniak in geringerem Grade beim Gefrieren ausgeschieden werden als Kalk, Chlornatrium u. dgl. — Die bacteriologische Untersuchung von 25 Eisproben ergab in 1 Kubikcentim. Eiswasser 2 bis 14 400 entwicklungsfähige Keime. Es ist beachtenswerth, dass die Eisproben, welche viel Ammoniak und organische Stoffe enthielten, auch eine grosse Anzahl Keime zeigten. Da verschiedene krankheitserregende Bacterien eine längere Aufbewahrung im gefrorenen Zustande ohne Schaden ertragen können, so sollte man bei Gewinnung und Verwendung von Natureis vorsichtiger sein. — Künstliches Eis ist aber auch nur dann rein, wenn reines Wasser zur Herstellung desselben verwendet wurde. Wie wenig dieses bis jetzt geschieht, geht daraus hervor, dass 12 Proben Eis aus zwei berliner Fabriken 0 bis 1610 Keime in 1 Kubikcentim. enthielten. Bei einem Versuche im Januar 1887 hatte das verwendete Wasser und das erhaltene Kunsteis folgende Zusammensetzung (Milligrm. im Liter):

	Wasser	Kunsteis
Trockenrückstand	365,0	285,0
Glühverlust	92,5	142,5
Oxydirbarkeit ($KMnO_4$)	2,4	25,9
Chlor	38,0	68,0
Salpetersäure	vorh.	0
Salpetrigsäure	0	0
Ammoniak	0	0,7
Kalk	133,7	55,1

Das Wasser in den Gefrierzellen war somit wohl nicht mit der nöthigen Sorgfalt vor Verunreinigungen geschützt.

Bei dem Eisschrank von J. Ph. Lipps (D. R. P. Nr. 39 449) wird der Luftwechsel durch eine höher oder tiefer einstellbare Wasserschüssel *h* (Fig. 148) geregelt, welche die Schlitze *k* des Luftaustrittsrohres *c* entsprechend abschliesst. Die selbstthätige Verstärkung des Luftwechsels bei geöffnetem Schrank wird dadurch herbeigeführt, dass die Schüssel *h* an einen Hebel *p* aufgehängt ist, welcher mit der durch Deckel *l* niedergehaltenen Stange *r* in Verbindung steht. Wird der Deckel *l* geöffnet, so senkt sich demzufolge die Schüssel *h* und die Schlitze *k* werden mehr freigelegt.

Die Kühlkammer von v. Rom (*D. R. P. Nr. 39 430) ist nicht empfehlenswerth.

Der Eisschrank von P. Arlt (D. R. P. Nr. 42 177) besitzt einen Eisbehälter *a* (Fig. 149), welcher mit einer seitlichen, als Luftschacht dienenden Abtheilung *d* und dem heberartigen, seine Fortsetzung in der Schrankthürbohrung *i* findenden Spalt *f* versehen ist, durch welchen der unter dem Eisbehälter angeordnete Aufbewahrungsraum geschlossener Schrankthür mit kalter Luft gefüllt wird. Seitliche, einstellbare, jalousieartige Klappen *p*, an denen das Schmelzwasser herabtropft, bewirken die weitere Kühlung des Aufbewahrungsraumes. In letzterem ist an seiner Stelle ein Luftaustrittsrohr bezw. Filter angeordnet, welches aus einer an beiden Enden offenen und gelochten Röhre *k* besteht.

Einen Gefrier- und Kühlapparat beschreibt A. d'Heureuse (D. R. P. Nr. 41 813).

Der Eiserzeugungsapparat von B. Manfroni (D. R. P. Nr. 43 343) besteht aus der Verbindung eines mit einem schlechten Wärmeleiter ausgefüllten Gehäuses *a* (Fig. 150), eines Siebkorbes *s*

Fig. 148.

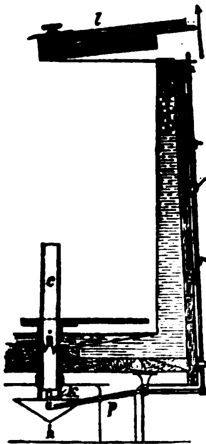


Fig. 149.

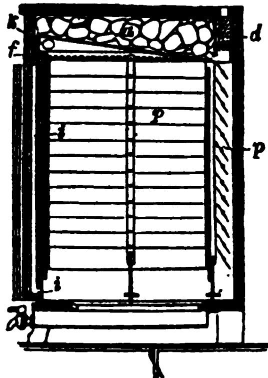
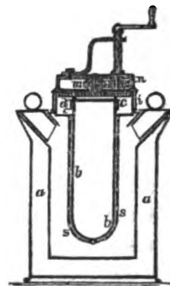


Fig. 150.



und eines innerhalb des letzteren kreisenden Cylinders *b*. Dessen Deckel *c* ist mittels eines Schildes *d*, mit der auf dem Gesammtdeckel *i* angebrachten Antriebvorrichtung *m n* behufs Uebertragung der Drehung verbunden.

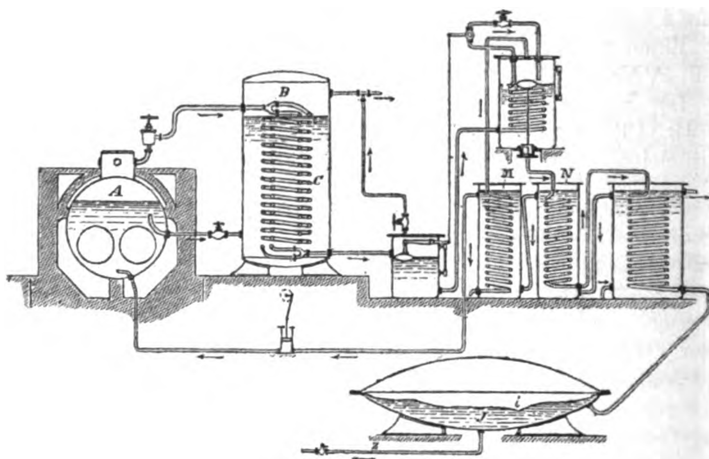
Die Speiseeismaschine von W. Tunstill (*D. R. P. Nr. 44 950) könnte einfacher sein.

Als Kältemischung empfiehlt J. A. Bachmann das Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure, welches in Grove'schen Batterien gebraucht ist; 100 Kubikcentim. Säure geben mit 300 Grm. Eis — 30°.

Ein Rührwerk zur Entluftung des Wassers gibt die Maschinenfabrik Deutschland in Dortmund (D. R. P. Nr. 42 025).

Zur Herstellung von destillirtem luftfreiem Wasser zur Krystalleiserzeugung wird von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen die zur Verdampfung des zu destillirenden Wassers aufgewendete Wärme in der Weise nutzbar gemacht, dass das Wasser in einem Kessel *A* (Fig. 151) verdampft und der erzeugte Dampf in dem Röhrensysteme *C* eines zweiten Kessels *B* durch das diese Röhren umgebende, aus dem Kessel *A* entnommene Wasser von niedrigerer

Fig. 151.



Temperatur verflüssigt wird, wobei die dabei frei werdende latente Wärme des die Röhrenanordnung dieses zweiten Kessels *B* umgebende Wasser zur Verdampfung bringt und auf diese Weise den Dampf für die Betriebsmaschine liefert, während die Wärme des in *C* enthaltenen Dampfwassers noch dazu benutzt wird, das zu destillirende bezw. Speisewasser in den Vorwärmern *M* und *N* vorzuwärmen. Das destillirte Wasser tritt in das zur Erzielung eines Luftabschlusses mit Membran *i* versehene Gefäss *J* und wird von hier aus den Gefrierzellen durch das Rohr *x* zugeführt.

Latente Verdampfungswärme flüchtiger für Eismaschinen verwendeter Stoffe bestimmte J. Chappuis[1]) bei 0°:

	1 Kilogrm.	1 Mol.
Chlormethyl	96,9 W.-E.	4860 W.-E.
Schwefligsäure . . .	91,7	5900
Kohlensäure	56,3	2480

1) Annal. de chim. phys. 15 S. 498.

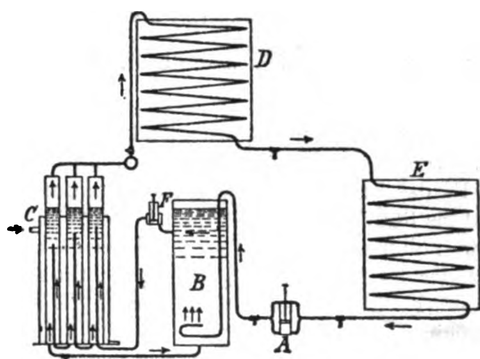
Die latente Verdampfungswärme der Schwefligsäure bestimmte E. Mathias[1]):

t°	W.-E.
5,74	89,3
9,44	88,0
10,525	87,1
10,50	87,4
10,445	87,3

Die Verdampfungswärme nimmt demnach ab, wenn die Temperatur zunimmt.

Die Eismaschine von A. Osenbrück in Hemelingen (D. R. P. Nr. 44953) soll die Vorzüge des sog. Compressions- und Absorptionsverfahrens vereinigen. Das in den Röhren des Behälters *E* (Fig. 152) entwickelte Ammoniak wird durch Pumpe *A* abgesaugt und unter einem höheren als dem in den Verdampfröhren herrschenden Drucke in dem Absorptionsgefässe *B* mit einer Löseflüssigkeit, z. B. Wasser, zu einer reich gesättigten Lösung verbunden, diese Lösung dann durch eine Druckpumpe *F* einem Heizkessel *C* zugeführt, in welchem das verflüssigte Ammoniak aus der Lösung durch Wärme, welche dem Abdampfe der Betriebsmaschine oder einer anderen Wärmequelle entnommen ist, als Dampf unter einer der Kühlwassertemperatur entsprechend hohen Spannung abgeschieden und endlich in dem Condensator *D* verflüssigt.

Fig. 152.



Auf die Eismaschinen bez. Maschinentheile der Aktienges. Hohenzollern (*D. R. P. Nr. 45528), — C. Hartung und L. Wepner (*D. R. P. Nr. 45576), — J. L. Seyboth (*D. R. P. Nr. 44952) und L. A. Riedinger (*D. R. P. Nr. 45236) sei verwiesen.

Die Eismaschine von F. Windhausen (*D. R. P. Nr. 44838) arbeitet mit flüssiger Kohlensäure.

Kohlensäurekältemaschinen haben nach Hausenblas[2]) manche Vorzüge.

Versuche mit drei Windhausen'schen Eismaschinen ergaben:

1) Compt. rend. 106 S. 1146; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 304.
2) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1888 S. 71.

	I	II	III
Dauer des Versuchs	5 Tage	24 Stunden	36 Stunden
Mittlere Temperatur im Refrigerator	—5,21°	—9°	—6°
Füllungs-Temperatur der Eiszellen	—	+11°	+3,3°
Gesammtgewicht des gezogenen und nach dem Abthauen gewogenen Eises . . Kilogrm.	—	3683	9256,5
Stündlich gezogenes Eis „	—	158,4	257,12
Stündliche Kältewirkung in W.-E. bei Salzwasserkühlung	32 748	15 078,7	23 048
Kühlwasserverbrauch für die Stunde Liter	—	—	4379,6
Mittlere Eintritts-Temperatur des Kühlwassers	+10°	+11°	+3,58°
„ Austritts- „ „ „	+14°	+15°	+10,255°
Mittl. Compressionsdruck i. Condensator, Atm.	60	56	51,25
„ Saugdruck im Refrigerator „	25	195	25,11
Indirekter Kraftverbrauch der Pumpe, Pferdekr.	9,65	—	7,54
Betriebskraft „	15,5	5,8	8,67
Kälte für die indicirte Pferdekraft der Pumpe W.-E.	3386	—	3056
Kälte für die Betriebspferdekraft stündl. W.-E.	2620	2613	2658

Die Kohlensäure ist bedeutend billiger als Ammoniak und Schwefligsäure (Pictet-Flüssigkeit), da Kohlensäure in flüssiger Form nur 40 bis 50 Pf. das Kilogramm kostet, Ammoniak und Pictet-Flüssigkeit dagegen 250 bis 300 Pf. das Kilogramm kosten. In Folge dessen ist sowohl die erste Füllung der Maschine mit Kohlensäure als auch der spätere Ersatz der letzteren nur $^1/_4$ bis $^1/_5$ so theuer wie die Füllung und das spätere Nachfüllen der mit Ammoniak oder Pictet-Flüssigkeit arbeitenden Maschinen.

Feste Kohlensäure gibt nach L. Cailletet und E. Colardeau[1]) beim Verdunsten an der Luft —60°, im luftleeren Raum bis —76°. Ein breiiges Gemisch von Kohlensäure und Aether zeigte dagegen unter gewöhnlichem Druck —77°, und im luftleeren Raum —103°. Die Erniedrigung kommt daher, dass die feste Kohlensäure sich in dem flüssigen Aether löst. Die tiefste Temperatur erhält man mit einer Lösung, welche mit Kohlensäure gesättigt gehalten wird. Versuche mit andern Flüssigkeiten lehrten, dass die Abkühlung um so geringer ist, je geringer die Löslichkeit der Kohlensäure in der betreffenden Flüssigkeit. Mit Chlormethyl und mit Schwefligsäure gelingt es im luftleeren Raum die Abkühlung so weit zu treiben, dass auch das Lösungsmittel erstarrt.

Pictet[2]) verwendet ein Gemenge von Kohlendioxyd und Schwefligsäure, angeblich in dem Verhältniss CSO_4. Von dem Cylinder *a* (Fig. 153) der Dampfmaschine aus wird unmittelbar die Druckpumpe getrieben. Auf jedem Deckel derselben befinden sich zwei Saugventile und zwei Druckventile *d*. Die Saugventile sowohl wie die Druckventile der

1) Compt. rend. 106 S. 1631.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *9.

beiden Seiten sind je unter einander durch ein Rohr verbunden. Oberhalb eines jeden dieser beiden Verbindungsrohre ist ein Ventil V_1, V_2 angebracht, welches vollständig luftdicht geschlossen werden kann. Das für den Kühlmantel des Druckcylinders und der durchbohrten Kolbenstange erforderliche Wasser wird durch Gummischläuche *g* zu- und abgeführt. Der Kühler *C* (Refrigerator) besteht aus zwei eisernen Behältern und den Schlangen. Erstere sind so in einander gestellt, dass sie eine Wand und den Boden gemeinsam haben. Die Schlangen aus Eisen oder Kupfer ohne Naht laufen sämmtlich oben und unten je in ein grosses horizontales Rohr h_1 und h_2 aus, welche unter einander wieder durch zwei senkrechte Rohre h_3 und h_4 verbunden sind. Die vom Condensator kommende Flüssigkeit wird durch das Rohr *r* in den Refrigerator unten eingeführt, erfüllt das untere horizontale Rohr, einen Theil der senkrechten und der Schlangenrohre und wird oben in Gasform vermittels der Thätigkeit der Druckpumpe durch das Rohr r_1 wieder abgesogen. Das Ventil V_3 und der Eingangshahn V_4 gestatten die dichte Absperrung des ganzen Schlangensystems. — Das das letztere umfliessende Salzwasser wird durch eine Schraube *e* in Bewegung erhalten. Das Salzwasser, welches durch die in den Schlangen vor sich gehende Kälteentwickelung abgekühlt wird, wird durch besondere Leitungen in die Gähr- und

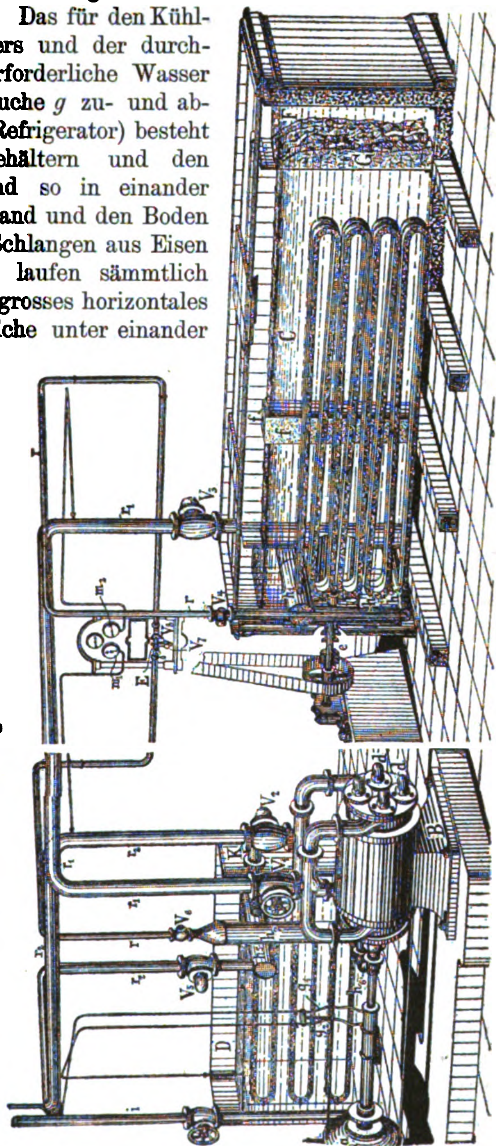


Fig. 153.

Lagerkeller geführt und kehrt, um mehrere Grade erwärmt, wieder in den Kühler zurück. Zwischen die Schlangen können eiserne Zellen *f* gehängt werden, in denen man Wasser gefrieren lässt. In dem Raum zwischen den beiden Behältern befindet sich Süsswasser *F*, welches zum Theil in Form von Eis *(G)* die äussere Oberfläche des inneren Behälters bedeckt. Dieses kalte Süsswasser dient zum Kreisen in den Bierkühlern und Gährbottichen. — Der Verdichter (Condensator) *D* besteht ebenfalls aus einem eisernen Behälter und einem Schlangensystem. Die parallelen Schlangen münden gleichfalls oben und unten in horizontale Sammelröhren h_5, h_6. Die zusammengedrückten Gase treten durch das Rohr r_2 in den Condensator ein und verflüssigen sich hier. Die Flüssigkeit sammelt sich am Boden des Rohres h_7 und steigt in dem bis auf den Grund dieses grossen Rohres reichenden engeren Rohre *r* in die Höhe. Dieses Rohr führt die Flüssigkeit durch den Regulator *E* hindurch nach dem Kühler. Durch das Ventil V_5 und den Hahn V_6 sind die Condensatorschlangen vollkommen dicht abzuschliessen. Das Kühlwasser tritt durch ein Rohr *i* unten in den Condensator ein, bespült alle Schlangenreihen und fliesst oben durch ein durchlöchertes Sammelrohr *K* wieder ab. — Der Regulator ist in das Rohr eingeschaltet, welches die flüchtige Flüssigkeit, nachdem sie verflüssigt ist, aus dem Verdichter nach dem Kühler führt. Die an diesem Haupthahne befindlichen beiden Nebenhähne V_7 und V_8 ermöglichen es, die Flüssigkeit in die Apparate einzuführen und sie aus der Maschine herauszuziehen.

Eine Eismaschinenanlage nach Pictet wird beschrieben [1]).

Verschiedene, die Pictet'sche Maschine lobende Flugschriften von R. Pictet, Grübs und L. Graetz tragen zu sehr den Stempel der Reklame, als dass sie ernst zu nehmen wären.

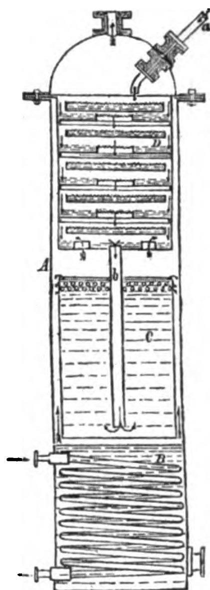
Einen Ueberblick der gebräuchlichen Eismaschinen gibt R. Habermann [2]).

Beim Destillirkessel für Absorptions-Ammoniakeismaschinen von A. Feldmann (D. R. P. Nr. 45 548) füllt der direkt erwärmte Theil der Ammoniakflüssigkeit etwa $^1/_3$ des Kessels *A* (Fig. 154) und wird durch eine Heizschlange *B* erhitzt. Darüber ist in dem Kessel ein besonderer Behälter *C* eingebaut, welcher oben offen und am oberen Rande mit einer Reihe von Löchern oder mit Randauszackungen versehen ist. Dicht über dem Boden des Behälters mündet das die rectificirte Flüssigkeit von den Rectificationstellern zuleitende Rohr *b*. Der obere Theil des Kessels wird von dem Rectificator *D* eingenommen. Die ammoniakhaltige Flüssigkeit gelangt durch das Rohr *a* auf den oberen Teller des Rectificators, welcher zweckmässig die bei Colonnenapparaten übliche Einrichtung besitzt. Nachdem die Flüssigkeit über die einzelnen Teller in der Richtung der einfachen Pfeile geflossen ist, tritt sie durch ein oder mehrere Ueberlaufrohre *b* dicht über dem Boden des Gefässes *C*

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *996.
2) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. 1888 S. 23, *84 u. 146.

in dieses ein. In dem Maasse, wie durch das Rohr *b* rectificirte Flüssigkeit zuströmt, fliesst dieselbe durch die feinen Löcher am oberen Ende des Behälters *C* aus und sickert in fein zertheilter Schicht an der äusseren Wandung desselben herab. Bei diesem Herunterrieseln kommt die Flüssigkeit in innige Berührung mit den von der direkt erhitzten Flüssigkeit zusammen mit dem Ammoniak in der Richtung der Pfeile hochsteigenden Wasserdämpfen und gibt hierdurch einen grossen Theil ihres Ammoniaks ab, so dass auf diese Weise etwa 30 bis 40 Proc. von dem Ammoniak der Kesselfüllung abdestillirt und für die Erzeugung von Kälte nutzbar gemacht werden.

Fig. 154.



Durch Abbrechen eines Hahnes bei einer Ammoniakeismaschine wurde in einer Berliner Brauerei durch das ausströmende Ammoniak viel Unheil angerichtet [1]. Beim absichtlichen Ausströmenlassen von 160 Kilogrm. Kohlensäure zeigte sich aber nicht der geringste Uebelstand [2].

Eine Ammoniakeismaschine mit Absorption von Koch und Habermann gab nach W. Goslich [3] für 1 Kilogrm. Kohle 37 Kilogrm. Eis.

Auf die Kaltluftmaschinen von F. Gay (*D. R. P. Nr. 43 896) und Pokorny u. Wittekind (*D. R. P. Nr. 43 595) sei verwiesen.

Eine Fleischkühlhalle mit Ammoniakeismaschine beschreibt G. Nimax [4].

Apparate.

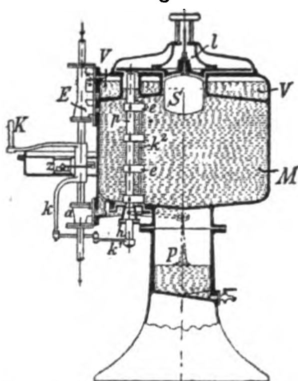
Bergkrystallgewichte. Bei Gelegenheit der Prüfung von Gewichten aus Bergkrystall (Quarz) hat die Normal-Aichungs-Commission die Wahrnehmung gemacht, dass beim Gebrauch solcher Gewichte grosse Vorsicht geboten ist. Wenn man Bergkrystallgewichte aus ihrem Kasten herauszieht, zeigen sich dieselben, wohl besonders infolge der Reibung an der Stofffütterung, elektrisch erregt, und zwar kann ihre Ladung so stark sein, dass selbst Körper mit kleiner Oberfläche und einem Gewicht bis zu 50 Milligrm. an jeder Stelle der Gewichtsstücke getragen werden. Da nun ferner diese Ladung auch das Waagengehäuse und die einzelnen

1) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 104.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 64.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. *657.
4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *1179.

Theile der Waage elektrisch erregt, treten fremde Kräfte in Wirksamkeit, welche die Wägungsresultate unter Umständen erheblich verfälschen. Es empfiehlt sich deshalb, die Bergkrystallgewichte überhaupt nicht in Kasten, welche mit Leder, Sammet oder Seide gefüttert sind, sondern auf einem Glasteller unter einer Glasglocke aufzubewahren, wenn man nicht genöthigt sein will, nach Herausnahme der Gewichte aus dem Kasten mit der Benutzung so lange zu warten, bis die Ladung sich zerstreut hat. Das Letztere kann je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und der Unterlage, auf welcher das Gewicht steht, bis zu 10 Stunden und länger dauern.

Der mit Probenehmer verbundene Messapparat von A. Ulrich (D. R. P. Nr. 42959) soll namentlich zum Messen von Spiritus dienen (Fig. 155 und 156). Das Messgefäss *M* hat einen bestimmten, genau bekannten Rauminhalt; der Zulauf geschieht durch den Hahn *E*, wenn die Umschaltkurbel *K* die Stellung bei K^1 (Fig. 156) einnimmt. Diese Kurbel steht gleichzeitig durch den Arm *k* mit dem im Messgefäss *M* angebrachten Probenehmer derart in Verbindung, dass durch Drehung der Kurbel *K* aus der einen Stellung in die andere mit der Oeffnung bez. Schliessung des Einlasshahnes *E* gleichzeitig auch diejenige der Einlasshähne *e* des Probenehmers erfolgt und mit dem Auslasshahn *a* des Messgefässes gleichzeitig der Auslass *h* des Probenehmerrohres *p* geöffnet bez. geschlossen wird. Der Probenehmer hat ebenfalls genau bestimmten Rauminhalt und die Einlasshähne *e* sind so vertheilt, dass bei gleichzeitiger Oeffnung derselben aus allen Schichten des Messgefässes *M* Flüssigkeit eintritt, wodurch eine zuverlässige Durchschnittsprobe erlangt wird. Der Flüssigkeitsspiegel steigt deshalb im Messgefäss *M* sowie im Probenehmerrohr *p* gleichzeitig an, bis der Schwimmer *S* gehoben und das darüber befindliche Luftventil *l* geschlossen wird, welche Stellung durch einen aussen angebrachten Zeiger zu erkennen ist. Während der Füllung sind die unteren Hähne, *A* am Messgefäss und *h* am Probenehmer, geschlossen. Beim Umschalten der Kurbel *K* in die Stellung K^2 erfolgt der Schluss der Zuflusshähne *E* und *e* und darauf folgend die Oeffnung der Abflusshähne *A* und *h*, wobei die mechanische Zählung durch den Zählapparat *Z* in bekannter Weise bewirkt wird. Die aus *h* ausgeflossenen Proben sammeln sich im Behälter *P*, um in bestimmten Zeiträumen auf Menge und Güte gemessen zu werden. Ein

Fig. 155.



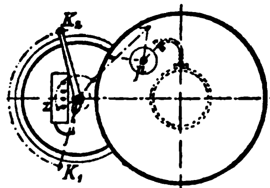


Fig. 156.

gleichzeitiges Durchfliessen durch die beiden, mittels einer Welle verbundenen Hähne *E* und *A* kann wegen der gegenseitigen Stellung der Hahnöffnungen nicht stattfinden; wenn der eine geöffnet, muss der andere geschlossen sein. Ebendasselbe geschieht auch mit den Hähnen *e* und *h*; die Hahnverschlüsse *Ee* und *Ah* sind durch Kurbeln und Verbindungsstangen k^1 k^2 verkuppelt, so dass bei Drehung des einen Hahnpaares gleichzeitig die Drehung des anderen Hahnpaares erfolgen muss. Die Vorlage *V* im Messapparat hat den Zweck, bei geschlossenem Zuflusshahn *E* die zu messende Flüssigkeit ansammeln zu können, bis der Zulaufhahn wieder geöffnet wird.

Messgefäss. Zum schnellen und genauen Messen bestimmter Theile von Flüssigkeiten, z. B. von Salpetersäure zum Lösen von Stahl für Eggert's colorimetrisches Verfahren verwendet P. Vanier[1]) eine Messbürette.

Die Bürettenflasche wird nach H. Morgan[2]) in gewohnter Weise als Bürette benutzt, lässt aber auch eine gewichtsanalytische Bestimmung der verbrauchten Titerflüssigkeit auf einer Waage zu.

Der Glashahnverschluss für Büretten von C. Gerhardt (D. R. P. Nr. 43 090) besteht aus zwei Röhren, welche quer zur Rohrrichtung mit auf einander geschliffenen und mit je einer Oeffnung versehenen ebenen Glasplatten ausgerüstet sind, die behufs Erzielung eines vollkommenen Verschlusses durch Federn an einander gedrückt werden (Fig. 157). Durch eine geringe Drehung werden die Oeffnungen der Glasplatten auf einander gebracht, so dass die Flüssigkeit in vollem Strahl oder in einzelnen Tropfen ausfliessen kann.

Fig. 157.



Fig. 158.

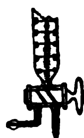


Fig. 159.



Auf die Büretten von L. L. de Koninck[3]), G. Kroupa[4]), O. Binder[5]) und H. Oppermann (D. R. P. Nr. 43 558) sei verwiesen.

Die Zu- und Abflussbürette von Greiner u. Friedrichs (Fig. 158) und dessen selbstthätig einstellende Pipette (Fig. 159) bedürfen keiner Erläuterung.

Eine Pipette mit selbstthätiger Einstellung beschreibt B. Gerdes[6]) (D. R. P. Nr. 44 728).

---

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 144; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *390.
2) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 1; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *172.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *187.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *303.
5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 178.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *711.

Bei dem Heber von L. Bartels[1]) wird Schenkel *A* (Fig. 160) in die zu hebende Flüssigkeit getaucht, Schenkel *B* mittels des auf dem Verbindungsstück *C* aufsitzenden Trichter mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, der Trichter geschlossen, der Hahn *D* geöffnet, worauf der Heber arbeitet. Zu beachten ist, dass man so viel von der zu hebenden Flüssigkeit zur Hand hat, um Schenkel *B* ganz zu füllen, also den ganzen zwischen Trichter und Hahn belegenen Raum zu füllen, um so den Heber in Thätigkeit setzen zu können.

Das Pyknometer für feste Körper, welche leichter als Wasser sind, von H. Unger[2]) besteht aus einem Kölbchen (Fig. 161), welches 100 Kubikcentimeter Wasser fasst. Seitlich an dem Kolben ist ein

Fig. 160.

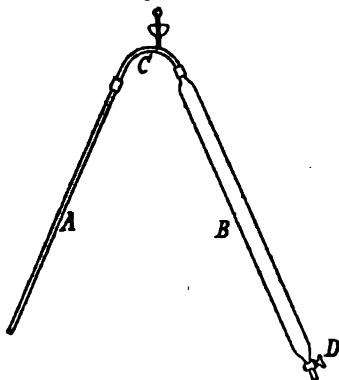
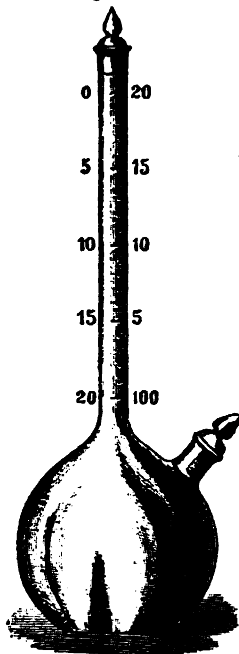


Fig. 161.



1,7 Centim. weiter mit einem Glasstopfen verschliessbarer Tubus angeblasen, welcher für die Aufnahme der zu wiegenden Gegenstände bestimmt ist. An der Spitze des Kölbchens befindet sich eine genau in $^1/_{10}$-Kubikcentim. getheilte Bürette. Neben diesem Apparat wird noch ein 6 Centim. langes Glasrohr mit 1,3 bis 1,5 Centim. innerer Weite mit einem einfachen Korkstopfen verwendet, in welches man für die Bestimmung Stangen giesst, welche sich nach dem Erkalten aus dem Röhrchen leicht hinaus schieben lassen. Diese Stangen dürfen nur etwa 5 Centim. lang sein. Endlich eine Pipette, die im Apparat bis auf den Nullpunkt reicht. Für die Gewichtsbestimmung füllt man genau bis an den Nullpunkt mit Wasser von 15°, neigt nach links bis die Bürette voll Wasser ist, nimmt den Stopfen vom Tubus ab, führt das genau gewogene Stück des frag-

1) Pharm. Ztg. 1888 S. 167.
2) Pharm. Ztg. 1888 S. 404.

lichen Körpers (Wachs, Talg, Ceresin o. dgl.) ein, schliesst und stellt aufrecht. Das verdrängte Wasser steigt in der Bürette hoch. Man lässt einige Minuten ruhen und liest dann genau ab. Auch der zu wiegende Körper muss natürlich die Temperatur von etwa 15° angenommen haben. (Zu beziehen von F. Müller, Bonn.)

Auslaugevorrichtung. Bei dem sogen. Extractionsapparate von F. Schmidt u. Hänsch in Berlin (D. R. P. Nr. 42 753) ist der Cylinder *C* (Fig. 162) oben mit dem Kühler in Verbindung und läuft unten in das Rohr *f* aus, welches in den Kolben *A* eintaucht; das seitliche Verbindungsrohr *d* verbindet *f* mit dem oberen Theile von *C*. Vermittels des Stopfens *g* ist das Abtropfrohr *b*, welches oben sehr schräg abgeschnitten ist, verschiebbar eingesetzt. Ueber dieses Abtropfrohr *b* wird auf den Stopfen *g* das oben geschlossene Aufsteigerohr *c* aufgesetzt, welches nicht mit *g* schliesst, sondern kleine Auskröpfungen hat, durch die es mit seiner Umgebung in Verbindung bleibt. Ausserdem trägt *c* direkt über diesen Auskröpfungen eine dünne und fein durchlochte Metallscheibe *a* von der Grösse, dass sie bequem in *C* hineingeht, und hierauf eine stärkere, ebenso grosse Filzscheibe *h*. Die auszulaugende Probe *D* wird auf *h* gethan und das Abtropfrohr so gestellt, dass der unterste Punkt seiner Schräge hiermit gleichsteht. Jetzt wird die Flüssigkeit im Kolben erhitzt, sie verdampft und geht durch *d* in den Kühler, von wo sie verflüssigt auf die Masse fällt. Infolge der Capillarattraction, die durch die Auskröpfungen von *c* ermöglicht ist, steigt die Flüssigkeit zwischen *b* und *c* und tropft durch das Abtropfrohr *b* ab.

Fig. 162.

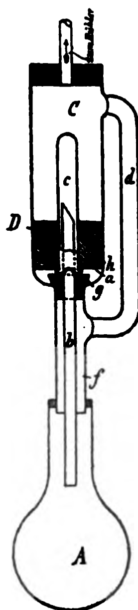
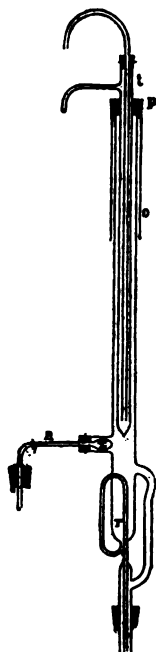


Fig. 163.



Auf die Auslaugevorrichtungen von P. Bössneck[1]), J. Barlow[2]), A. Lumbsden[3]), O. Förster[4]), B. Blount[5]) und F. Geissler[6]) sei verwiesen.

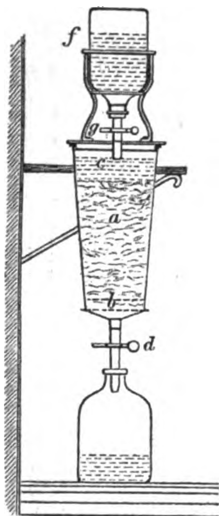
---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *55.
2) Chemic. News 57 S. 56; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *172.
3) Chemic. News 57 S. 130; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *302.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 30 u. 173; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *56 und *365.
5) Analyst 1888 S. 126; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *473.
6) Pharm. Era 1888 S. 124; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *496.

W. H. Kent[1]) versieht die Soxhlet'sche Auslaugevorrichtung mit innerem Kühler *t* (Fig. 163 S. 585), welcher durch Kork *p* gehalten und durch das Rohrende *o* geradegehalten wird. Die Probe wird von oben in die Abtheilung *r* gebracht. Durch das mit Löffelchen *x* versehene Rohr *r* wird der Aether schliesslich abdestillirt.

Zum Auslaugen von Pflanzentheilen u. dgl. verwendet man in Amerika mit Vorliebe einen sog. Percolator. E. Dietrich[2]) empfiehlt den Behälter *a* (Fig. 164) mit Sieb *b* aus emaillirtem Eisenblech herzustellen und auf dem Deckel die selbstthätige Nachfüllflasche *f* mit Hahn *g* in gezeichneter Weise zu befestigen. Das sog. Percoliren besteht nun darin, dass man 2 Th. der nach Möglichkeit fein gepulverten Pflanzentheile mit 1 Th. derjenigen Flüssigkeit, welche man zum Ausziehen benutzen will, gleichmässig feuchtet, die feuchte Masse in Gefäss *a* eindrückt und, nachdem man entsprechend viel Flüssigkeit aufgegossen hat, die Abflussöffnung des Apparates so lange unverschlossen lässt, bis die Luft ausgetrieben ist und die durchdrungene Flüssigkeit abzutropfen beginnt. Man verschliesst nun den Abfluss *d*, lässt 2 Tage ziehen und beginnt dann mit dem Percoliren in der Weise, dass man unter stetem Nachgiessen in der Sekunde höchstens 2 Tropfen in das Sammelgefäss austreten lässt, und damit so lange fortfährt, als der Ablauf gefärbt erscheint. Wollte man die Arbeit durch rascheres Ablaufenlassen beschleunigen, so würde man die Erschöpfung keineswegs früher wie mit langsamem Abtropfen erreichen, dafür aber entsprechend mehr Lösungsmittel verbrauchen. — Das letztere beansprucht zur Aufnahme der löslichen Theile eine bestimmte Zeit, die sich nur durch Verwendung fein gepulverter Substanz, sonst aber durch nichts abkürzen lässt. Wird während der Arbeit das Nachgiessen versäumt, und die Substanz ist nicht mehr von Flüssigkeit bedeckt, so tritt damit eine wesentliche Verzögerung des Processes ein. Man bedient sich deshalb der selbstthätigen Nachfüllflaschen, wie sie obiger Apparat zeigt. — Keine andere Extractionsmethode leistet in Bezug auf erschöpfendes Ausziehen und hohe Ausbeuten so viel, wie die sogen. Percolation; aber keine beansprucht auch so viel Zeit. Sie wird sich deshalb mehr für Arbeiten in kleinem, wie in grossem Umfang eignen.

Fig. 164.



Zum Auslaugen von Fett mit flüchtigen Stoffen empfiehlt A. Schulze (D. R. P. Nr. 41772) eine Trommel, welche an ihrem Um-

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 9 S. 182.
2) Pharm. Centralh. 1888 S. 168.

fange mit Röhren *e* (Fig. 165) versehen ist, die bei *f* schaufelförmig gebogen sind, zum Zwecke, das Lösungsmittel während deren Drehung aufs Neue wieder auf die auszulaugende Substanz zurückzuführen.

Filterkolben mit eingeschliffenem Trichter empfiehlt F. Allihn [1]).

Apparate für das Wägen auf tarirtem Filter beschreibt L. L. de Koninck [2]).

Papierfilter wollen O. Hehner und H. D. Richmond [3]) in eigenthümlicher Weise falten.

Beim Dialysator von A. Schneider [4]) wird diese Filterform in folgender Weise verwerthet. Das Glasgefäss *g* (Fig. 166) ist im oberen Drittel ausgebaucht und trägt an der Uebergangsstelle drei nach

Fig. 165.

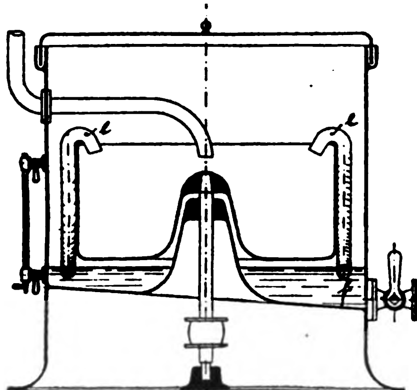
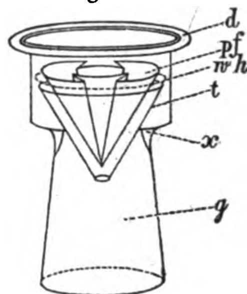


Fig. 166.



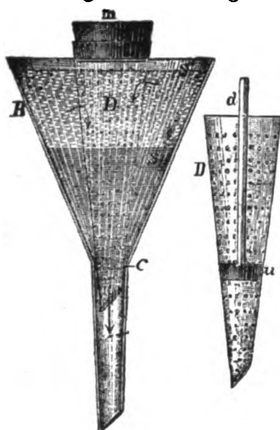
innen vorspringende Erhöhungen *x*. Auf letztere wird ein gewöhnlicher, unten abgeschliffener Trichter aufgesetzt; derselbe liegt in Folge dessen nicht überall der Glaswandung an. Zum Bedecken des Ganzen dient eine Glasplatte *d*. — Zum Gebrauch wird der Trichter *t* in das Gefäss eingesetzt und ein aus Pergamentpapier gebogenes Filter in denselben eingelegt; in das Pergamentfilter *pf* wird die zu dialysirende Probe gebracht und hierauf das Gefäss *g* mittels der Spritzflasche bis etwa 1 Kubikcentim. über den Rand des Trichters mit destillirtem Wasser *wh* gefüllt. Hierdurch kommt das Pergamentfilter, welches grösser als der Trichter sein muss (d. h. 1 bis 1,5 Centim. darüber hinausragen soll), zum Schwimmen, wird am Umfallen jedoch immer noch durch die Trichterwandung verhindert. Indem das Filter schwimmt, sind für die Dialyse günstigere Bedingungen gegeben, als wenn es an der Trichterwand anliegt. — Aus der unteren Trichteröffnung fliesst die dialysirte Salzlösung sichtbar ab,

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 721.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 427 u. *689.
3) Analyst 1888 S. 2; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *79.
4) Pharm. Centralh. 1888 S. 144.

während frisches Wasser von oben her über den Trichterrand wieder zufliesst. Behufs Erneuerung der Wasserfüllung wird der Trichter sammt Filter mit der Tiegelzange oder den Fingern herausgehoben, das Gefäss geleert, der Trichter wieder eingesetzt und das Gefäss wieder bis zur Linie *wh* mit Wasser gefüllt.

Die Filtrirvorrichtung von P. Raikow[1]) besteht aus einer mehr oder weniger kegelförmig ausgezogenen Porzellanröhre *D* (Fig. 167 u. 168), welche ringsum mit kleinen Löchern versehen ist. Nachdem man dieselbe auswendig von unten ab bis oben mit Filtrirpapier umwickelt hat, steckt man sie mit dem engeren Ende nach unten in den Trichter *B* so hinein, wie die Fig. 167 zeigt und drückt sie ein wenig nieder, bis sie bei *c* im Trichter befestigt ist. Giesst man jetzt die zu filtrirende Flüssigkeit auf den Trichter, so fliesst die Flüssigkeit durch das Filtrirpapier und die Löcher in das Innere der Röhre *D* und durch die untere Oeffnung der letzteren ab. Hat sich beim Filtriren von voluminösen Niederschlägen die für die Flüssigkeit undurchdringliche Niederschlagsschicht *S* abgeschieden, so geht die Filtration noch durch die Löcher, welche oberhalb des Niederschlages liegen, so weit, bis auch die obersten Löcherreihen verstopft werden; auf diese Weise füllt sich der Trichter voll Niederschlag.

Fig. 167. Fig. 168.



Zum Filtriren empfiehlt R. Hirsch[2]) Porzellantrichter mit eingesetzter Filterscheibe (Fig. 169 S. 589). Zum Dichten wird dann nur eine Filterscheibe benutzt, und der Trichter kann entleert und wieder gefüllt werden, ohne dass die Platte sich verrückt und dadurch undicht wird. — E. Büchner[3]) hat denselben noch verflacht (Fig. 170 S. 589).

Kohle zur Entfärbung von Flüssigkeiten. Wenn man nach P. Degener (D. R. P. Nr. 44063) Holz oder Stroh (weniger gut Torf oder Braunkohle) in zerkleinertem Zustande und unter Druck mit Kali- oder Natronlauge kocht, so geht eine grosse Menge organischer, besonders stickstoffhaltiger Stoffe in Lösung. Diese Lösung wird eingedampft und unter Luftabschluss oder geringem Luftzutritt geglüht. Darauf laugt man mittels Wasser aus und es hinterbleibt eine poröse Kohle. Solche Kohlen entstehen als Abfälle der Cellulosefabrikation nach dem sogen. Sulfitverfahren in grosser Menge. — Sie muss nun mit

---

1) Chemikerztg. 1888 S. 661.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 160.
3) Chemikerztg. 1888 S. 1277.

einer geringen Menge Salzsäure behandelt, dann vollkommen ausgewaschen und unter vollständigem oder nahezu vollständigem Luftabschluss nochmals schwach geglüht werden.

Fig. 169.



Fig. 170.

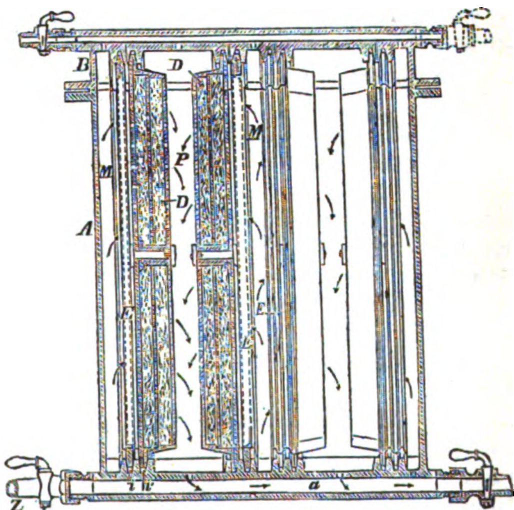


Als Filtermittel empfiehlt G. F. Marshall (Engl. P. 1887 Nr. 2963) ein Gemenge von Asbest mit Pech zu glühen.

Als Filtermittel empfehlen Diebl & Mensik (D. R. P. Nr. 44 534) verkohlte Sägespäne, auf welche Baryumcarbonat, Thonerdehydrat u. dgl. niedergeschlagen ist.

Filtrirapparate will O. H. Jewell (*D. R. P. Nr. 45 112) mit elektrolytischer Zersetzungsvorrichtung verbinden. (?)

Fig. 171.



Der Filtrirapparat von B. Danziger (D. R. P. Nr. 45 130) besteht aus einem zweitheiligen Gefäss *AB* (Fig. 171), dessen Innenwandung mit einander entsprechenden Rinnen *ii*¹ zur Aufnahme von Filterrahmen *E* bezw. Filterkästen *D* versehen ist, welche einzeln auswechselbar sind und den Innenraum in vollständig von einander getrennte Kammern *MP* so theilen, dass durch einen am Gefäss *AB* angeordneten Kanal *z* die Flüssigkeit der einen Gruppe von Kammern *M* zugeführt wird, während ein anderer

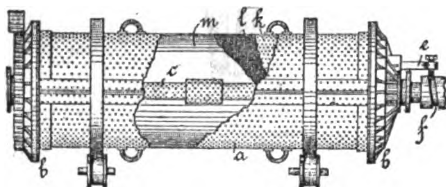
Kanal *a* die filtrirte Flüssigkeit aus den anderen Kammern *P* abführt.

Ein Beutelfilter beschreiben Breitfeld, Danek & Cp. (D. R. P. Nr. 42 353)[1]. — Aehnlich ist das Filter von Necasek (*D. R. P. Nr. 43 441).

Bei der Filterpresse von W. Baur (*D. R. P. Nr. 41 005) werden die Filterrahmen mit Knochenkohle u. dgl. gefüllt.

Umlaufende Filterpresse. Um nach J. Brock & Th. Minton (D. R. P. Nr. 43 540) bei durch Fällung erhaltenem und ähnlichem Filtergut das vor dem Filtern nöthige mehrmalige Auswaschen (Decantiren) zu ersparen und das Gut bei einmaligem Durchgang fertig zu machen, wird es durch das feststehende durchlochte Rohr *c* (Fig. 172) in den Cylinder *a* gepresst, gegen dessen Böden *b* das Rohr *c* durch Stopfbüchsen abgedichtet ist. Die Innenfläche *k* der durchlochten Cylinderwand *a* ist mit Köpergaze *l* und Filtertuch *m* bedeckt. Während des Filterns wird *a* auf *c* gedreht und mittels Nuthführung *ef* um mehr als den Lochabstand an *c* hin- und hergeschoben, um Verstopfungen von *c* zu hindern. Ist der Zwischenraum von *a* und *c* mit Schlamm gefüllt, so wird durch *c* mit Wasser oder dergl. nachgespült und dann der längsgetheilte Cylinder *a* behufs Entfernung des Kuchens geöffnet.

Fig. 172.



Um bei Filterpressen sofort klares Filtrat zu erhalten, lässt E. Welz (D. R. P. Nr. 43 115) zunächst in Wasser aufgeschwemmtes Kiegelguhr eintreten.

Das Filtrirverfahren von H. Polaczek (*D. R. P. Nr. 42 857) besteht darin, dass Flüssigkeiten durch stillstehende Filterkörper von aussen nach innen filtrirt, und dann die auf der Aussenseite der Filterkörper abgelagerten Stoffe durch Centrifugalkraft unter Einleitung von Druckwasser oder Dampf während des Schleuderns entfernt werden.

Um bei Filtrirschleudern das Zuführen der Luft in einer zur Zuströmrichtung der Flüssigkeit entgegengesetzten Richtung zu ermöglichen, ist nach W. Jäger (*D. R. P. Nr. 43 550) am Deckel des zu einer Trommel ausgebildeten Vertheilers im Innern ein zweiter an seinem inneren Rande nach oben abgebogener Deckel angeordnet, welcher zwischen sich und der Cylindermantelfläche des Vertheilers einen freien Raum lässt, der als Sauger wirkt. Bei der Drehung des Vertheilers nun wird die durch den Sauger angesaugte Luft der durch den Trichter eintretenden Flüssigkeit entgegengeführt, wodurch eine kräftige Durchführung der letzteren bewirkt wird. Ausser dieser Durchlüftungsvor-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *180.

richtung sind Einrichtungen für den Ablauf der überschüssigen Flüssigkeit, des Schmutzes und der in der Trommel comprimirten Luft angegeben.

Bei Spritzflaschen wird nach J. Sobieczky und V. Hölbling[1]) an dem verjüngten Ende *b* des Steigrohres *a* das aus einem sehr dünnen Kautschukröhrchen sorgfältig angefertigte Bunsen'sche Ventil *v* (Fig. 173) angebracht, worüber der das Steigrohr mit dem Ausflussröhrchen *c* verbindende Kautschukschlauch *d* gezogen und an dem noch unverjüngten Theile des Steigrohres befestigt ist, so dass zwischen der Aussenwand des Ventils und der Innenseite des Verbindungsstückes ein Zwischenraum bleibt. Bei entsprechend sorgfältiger Herstellung desselben ist das Aufsteigen von Luftblasen und damit auch das die Genauigkeit der Analysen so häufig gefährdende Verspritzen beim Anblasen gänzlich verhindert.

Wasserstandsregler für Wasserbäder beschreiben P. Claes[2]) und A. Beutell[3]).

Zum Eindampfen von Flüssigkeiten empfiehlt W. Hempel[4]) den sog. invertirten Siemens'schen Regenerativbrenner (J. 1887. 140). Die Vorrichtung besteht aus dem Brenner *A* (Fig. 174) mit Abzugsrohr *B*, dem abgesprengten Glascylinder *C* und dem hoch und

Fig. 173.

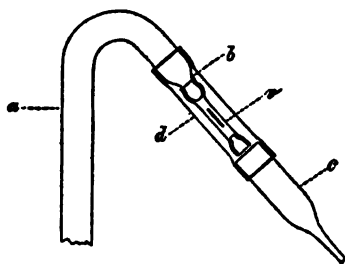
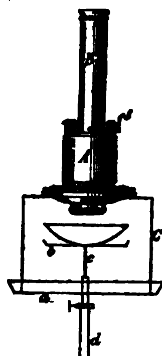


Fig. 174.



tief stellbaren Tellergestell *d*. Der Teller *a* wird mit Seesand an die Glasglocke *C* angedichtet. Dieses einfache Mittel bietet den Vortheil, dass man vollkommen ausreichenden Schluss des Apparates erhält, ohne eine sehr genaue Arbeit der betreffenden Theile nothwendig zu machen. Das Tellergestell *d* gestattet eine doppelte Verschiebung; es ist einerseits die Röhre *d* verstellbar, andererseits der Eisenstab *c* mit dem Schalenträger *b* nochmals in *d* beweglich. Will man die Lampe be-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 365.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *392.
3) Chemikerztg. 1888 S. 24; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *269.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 900.

nutzen, so dreht man die Flamme ganz klein, öffnet dann den Glascylinder *C* durch Verschieben des Tellers *a* nach unten, setzt die Abdampfschale, den Tiegel oder was man sonst zur Aufnahme der Flüssigkeit verwendet hatte, auf den Schalenträger *b*, schliesst hierauf die Glocke und dreht dann die Flamme wieder voll auf. Die Verdampfung beginnt sofort, da die Flüssigkeit von oben her zu sieden anfängt, es also nicht einmal nöthig wird, dass die ganze Masse derselben auf ihren Siedepunkt kommt.

Die Regelung von Gasbrennern erzielt man nach H. Schiff[1]), wenn man eine Schraube der feinen Austrittsöffnung gegenüber, also an der Stelle des Lampenfusses, anbringt, so dass der Austritt des Gases geregelt wird. Sehr praktisch erwies sich ein solcher Ersatz des Fusses durch eine kleinere, leichte Schraube bei den auf die Gabel aufzusteckenden Lampen (Fig. 175), sowie für mikrochemische Lämpchen mit leuchtender Flamme (Fig. 176). Letztere bilden eine leicht regelbare Gaslampe in kleinster Form. — Bei Gasleitungen auf grösseren Arbeitstischen können die Vortheile des seitlich zwischen den Schiebladen angebrachten und des oberständigen Gashahns durch den in Fig. 177 abgebildeten Hahn vereinigt werden, als „Florentiner Gashahn“ bezeichnet. Er wird in den Rand des Tisches oder in einen schmalen Ausschnitt desselben eingesetzt, so dass nur der obere, gegen 3 Centim. hervorragende Theil auf der Tischplatte sichtbar ist, welcher in keiner Weise unbequem sein kann. Der Florentiner Gashahn erlaubt trotz seiner Kleinheit bei 7 bis 8 Millim. Bohrung einer grösseren Gasmenge ungestörten Durchgang.

Fig. 175.

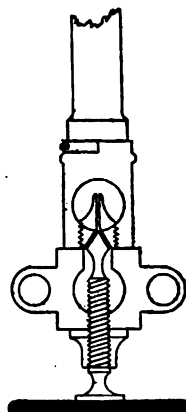


Fig. 176.

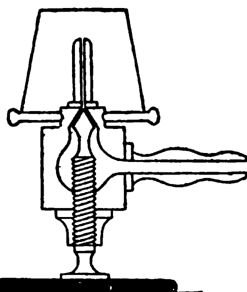
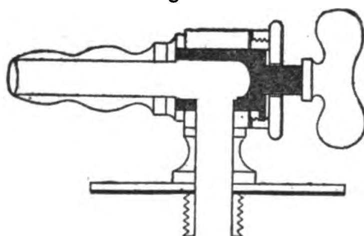


Fig. 177.



Einen Sicherheitsquetschhahn, welcher bei zurückgeschlagener Flamme das Verbrennen des Schlauches hindern soll, be-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 612.

schreibt N. v. Klobukow[1]). — Besser ist dessen Sicherheitsretorte zur Herstellung von Sauerstoff u. dgl. (Fig. 178). Der Deckel wird mit einem Gemisch von Gyps und Sand gedichtet.

Um geschmolzene Massen aus den Platintiegeln herauszubringen, hängt sie L. L. de Koninck[2]) an einem Platindraht auf.

Für Kalischmelze sind nach C. Liebermann[3]) Schalen aus Nickel ganz vorzüglich geeignet. Behufs Erhitzung der Schmelze ist die Schale federnd in den aufgebogenen Ring des kupfernen Bades eingesetzt, welches dem Trockenapparat von V. Meyer nachgebildet ist (Fig. 179). Ein zweiter Rohrstutzen im Deckel des Bades dient zum Einsetzen eines Kühlrohrs. Das Bad kann mit Naphtalin, Anthracen,

Fig. 178.

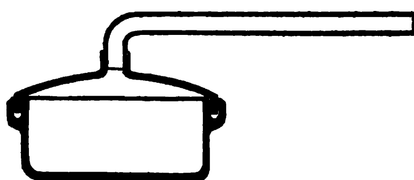


Fig. 179.

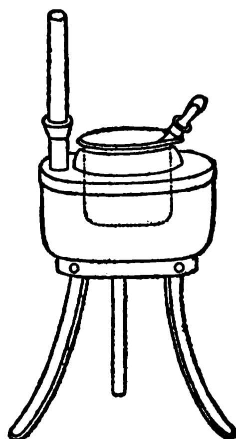
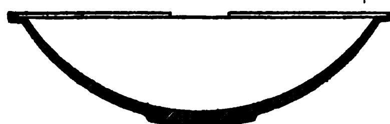


Fig. 180.



Anthrachinon u. dgl. beschickt und die Schmelze dadurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt werden. Die Schmelze kann man fast ohne zu rühren sich selbst überlassen.

Pfannen- und Retortenböden brennen weniger leicht durch, wenn sie nach Angabe vom Grusonwerk in Magdeburg-Buckau (D. R. P. Nr. 45121) mit Rippen versehen werden, deren Zwischenräume von schwalbenschwanzförmigem Querschnitt mit schlechten Wärmeleitern, z. B. Scharmotte ausgefüllt sind. Die Rippen bilden Ringe, wie in Fig. 180 angedeutet, oder sie sind geradlinig. Die Wärmeübertragung vom Feuer auf den Inhalt der Pfanne findet demgemäss vornehmlich durch die Eisenrippen statt, während die Scharmotteeinlagen dazu dienen, eine allzu grosse Erhitzung des massiven Pfannenbodens namentlich bei Trockenpfannen zu verhindern.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 169 u. 468.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *569.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2528.

Für fractionirte Destillationen in der Luftleere verwendet O. Billeter[1]) ein cylindrisches Gefäss *A* (Fig. 181) mit 4 kleinen Glascylindern. Das sorgfältig eingeschliffene Rohrstück *B* trägt in einem Kautschukstopfen die Verbindungsrohre mit Destillirkolben und Luftpumpe. Durch Drehen von *B* in *A* kann man das Destillat in einen anderen Cylinder tropfen lassen.

J. W. Brühl[2]) verwendet den durch *a* (Fig. 182) mit der Luftpumpe verbundenen oben mit abgeschliffenem Rande versehenen Glascylinder *A* (Fig. 182), welcher durch den aufgeschliffenen Deckel *B* verschliessbar ist. In den seitlichen Tubulus *b* desselben ist mittels

Fig. 181.

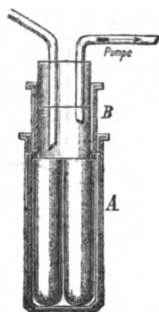
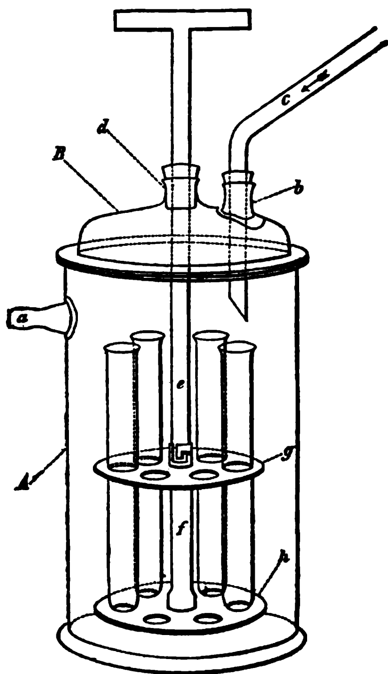


Fig. 182.



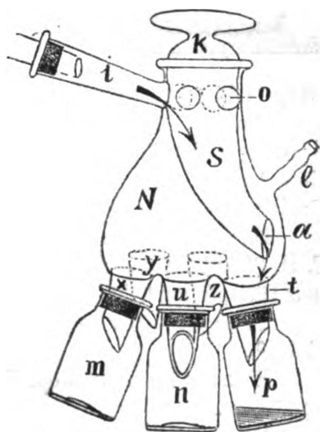
Kautschukstopfens das Destillationsrohr *c* eingepresst. Der mittlere Tubulus *d* wird von dem mit Griff versehenen Glasstabe *e* durchsetzt, dessen Dichtung ebenfalls mittels eines Kautschukstopfens geschieht. Dieser Glasstab reicht fast bis zum Boden des Cylinders *A* und ist in einiger Entfernung vom unteren Ende durchbohrt. In die Bohrung ist ein Stift eingelassen, an welchen mittels Bayonetteverschlusses der Halter angehängt werden kann. Dieser, aus Ebonit angefertigt, besteht aus einer Hülse *f*, an welcher die Scheiben *g* und *h* befestigt sind. In die kreisförmigen Ausschnitte werden die als Auffangegefässe dienenden Probirgläser eingesetzt. — Nachdem der Halter *g* mit den Proberöhren versehen ist, wird der Glasstab, an welchem der Deckel *B* sammt Destillationsrohr befestigt ist, bis zum Stift in die Hülse eingesenkt und durch eine leichte Drehung derselben die Verbindung der Apparatentheile

1) Bullet. soc. des sciences nat. Neuchatel Bd. 16.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3339.

hergestellt. Alsdann führt man diese Vorrichtung in den Cylinder *A* ein und drückt die abgeschliffenen und gut eingefetteten Ränder des Deckels und Cylinders fest an einander. Als Dichtungsmittel dient eine Mischung aus gleichen Theilen Wachs und Schweineschmalz. — Nachdem das Siedegefäss luftdicht angeschlossen ist, lässt sich der Apparat mittels einer guten Wasserstrahlpumpe in einigen Minuten bis zur jeweiligen Wassertension leeren und bleibt beliebig lange vollkommen dicht. — Das Wechseln der Vorlagen geschieht durch Drehung des eingeölten Glasstabes. Ein Auf- und Abziehen desselben, welches leicht zu Undichtigkeit Veranlassung geben würde, ist nicht nothwendig. — Nach beendigter Destillation wird zuerst der Siedekolben abgenommen und alsdann der Deckel *B* sammt Glasstab und Halter *g* aus dem Cylinder herausgenommen. Durch eine Drehung des Halters wird der Bayonetteverschluss geöffnet und der daran hängende Deckel entfernt. Der Handlichkeit wegen empfiehlt es sich, die Destillationsröhre in der Regel nicht mit einem Liebig'schen Kühler zu umgeben, sondern einfach durch Auftropfen von Wasser kalt zu halten. Für leicht erstarrende Stoffe benutzt man ein kurzes kupfernes Destillationsrohr und erwärmt dasselbe nach Bedarf.

Der Fractionirvorstoss von P. Raikow[1]) besteht aus dem Kolben *N* (Fig. 183), welcher nahe an seinem Halse mit dem Seitenröhrchen *i* versehen ist. Der Boden des Kölbchens ist in einem Kreise fünfmal durchlöchert, und an jedem Loche ist je eine der 5 Röhrchen (*t* bis *x*) so angeschmolzen, dass sie gewissermaassen Verlängerung des Kolbenraumes bilden. Jedes von denselben mündet in je einen Kolben (*p*, *n*, *m*), welche mittels Kautschukstopfen luftdicht befestigt sind und zur Aufnahme der verschiedenen Destillate dienen. In dem Halse des Kolbens liegt der gut eingeschliffene Hahn *S*, dessen unteres Ende ein wenig ausgezogen und so stark gebogen ist, dass beim Umdrehen des Hahnes dasselbe genau über die fünf Bodenröhrchen steht. Der Hahn trägt an Stellen, welche bei seinem Umdrehen dem Seitenröhrchen *i* gegenüber zu stehen kommen, fünf Löcher *o*, deren Grösse der lichten Weite des Röhrchens entsprechen. Diese Löcher sind so angeordnet, dass, wenn das untere Ende des Hahnes über einem Bodenröhrchen steht, ein Loch genau an dem Röhrchen *i* liegt, und auf gleiche Weise jedem Bodenröhrchen je ein Loch entspricht. Verbindet man jetzt das

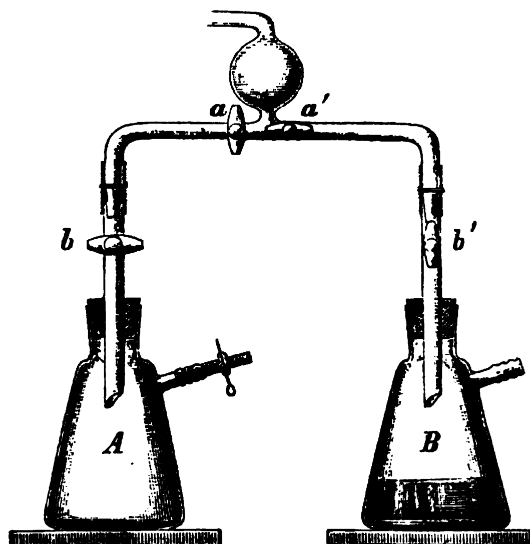
Fig. 183.



1) Chemikerztg. 1888 S. 694 u. 822.

Röhrchen *i* mittels Gummistöpsel luftdicht mit dem Kühler und pumpt durch Verbindung des Röhrchens *l* mit Saugpumpe die ganze Luft aus dem Apparate aus, so kann die Destillation angefangen werden. Das Destillat fliesst durch das Röhrchen *i*, das entsprechende Loch in den Hahn *S* und von da durch das Röhrchen *t* in die Flasche *p*. Bei Aenderung des Siedepunktes dreht man den Hahn *S* so weit nach links oder rechts, bis sein unteres Ende *a* über das nächstliegende Röhrchen *z* oder *u* gelangt. Jetzt fliesst das Destillat bei unverändertem Vacuumzustande durch das entsprechende Loch in die zweite Flasche *n* u. s. w. — Die entsprechende Vorrichtung von E. v. Boyen (Fig. 184) bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Fig. 184.



Um bei Destillation unter vermindertem Druck das Stossen der Flüssigkeiten zu verhüten, wirft W. Markownikow[1]) eine Anzahl etwa 1 Centim. langer, an einem Ende zugeschmolzene Capillarröhrchen in dieselben.

Der Apparat für fractionirte Destillation von T. H. Norton und A. H. Otten[2]) lässt die in Kugeln niedergeschlagenen Dämpfe zurückfliessen.

Trockengefäss mit Porzellanplatte beschreibt R. Frühling[3]).

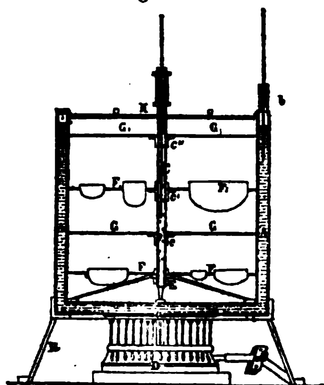
Einen säurefesten Trockenschrank liess W. Thörner[4]) herstellen.

Beim Trockenschrank von A. v. Boyen[5]) ist der Mantel desselben doppelwandig, rund und oben offen (Fig. 185). Der kleine

1) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1887 S. 520.
2) Amer. Chem. Journ. 1888 S. 62; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *448.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *630.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *511.
5) Chemikerztg. 1888.

Röhrenaufsatz *b* dient zur Füllung des Mantels mit Vaselin vom Schmelzpunkt 30 bis 40°. Eine Gaslampe *D* hat viele kleine Brenner, deren Flammen durch eine Klemmschraube am Kautschukschlauch ausserordentlich scharf sich regeln lassen. Zum Schutz des Apparates geben die Flammen ihre Hitze zunächst an die eiserne Schutzplatte *a* ab, welche leicht entfernt und, wenn sie durchgebrannt ist, durch eine neue ersetzt werden kann. Der Einsatz besteht aus der durchbrochenen Röhre *C*, welche mit dem Dreifusse *E* verschraubt ist. Auf letzterem liegt die zur Aufnahme der Substanz bestimmte Trockenplatte *F*. In kurzem Abstand über derselben liegt auf dem Lager *c*, welches sich auf der Röhre höher oder niedriger feststellen lässt, die gläserne Schutzdecke *G*. Dann folgt in gleicher Entfernung die zweite Trockenplatte *F* mit ihrer Schutzdecke G^1. Geschlossen wird der Apparat durch einen zweitheiligen, versenkten, lose aufliegenden Deckel *H*, welcher Ausschnitte für *C* und *b* besitzt. Die Unterseite des Deckels ist, der schlechtern Wärmeleitung wegen, mit Holz- oder Filzmasse bekleidet. Der gleichzeitig als Griff dienende obere Theil der Röhre *C* ist zum Schutze der Hand mit einer durchbrochenen Holzbekleidung umgeben. Der kleine Röhrenaufsatz *b*, in welchem ein Thermometer steckt, hat unterhalb des Korkes feine Oeffnungen, um Spannung der Gase zu vermeiden. — Will man zum Gebrauch den Apparat öffnen, so umfasst man den überstehenden Theil der Röhre *C*, hebt den ganzen Einsatz heraus, stellt die zu trocknenden Stoffe auf die Trockenplatten und setzt den Einsatz wieder in den Mantel hinein. Nachdem man den Mantel mit Vaselin nahezu gefüllt hat, steckt man in *C* und *b* Thermometer. Ersteres zeigt die Temperatur der Luft im Apparate, letzteres die des Vaselinbades an. Man erwärmt nun unter Regelung der Flammen das Vaselinbad bis zur gewünschten Temperatur, bei welcher die Stoffe getrocknet werden sollen, und vergleicht, nachdem man eine kleine Weile diese Temperatur eingehalten hat, mit dem Luftthermometer, welches in der Regel etwas weniger zeigen wird als das Vaselinthermometer. Man lernt indessen diese Differenz bald kennen und kann dann das Luftthermometer entbehren, wenn man das Vaselinbad entsprechend höher erhitzt. Die entweichenden Dämpfe werden durch die durchbrochene Röhre *C* aus dem Apparat geführt. Infolge dessen ist die Röhre aussen wie innen mit einem dauerhaften Lacküberzug versehen. Die Innenseite des Apparates und die Trockenplatten *F* und F^1 sind emaillirt.

Fig. 185.



Einen Wärmeschrank liefert H. Rohrbeck (D. R. P. Nr. 42 137)[1].

Zum Eindampfen von Flüssigkeiten benutzt M. Honigmann (D. R. P. Nr. 44 523) den bei der Verdampfung gebildeten Dampf, indem man denselben in einem Gefäss mit Verdränger *V* (Fig. 186), wie solcher bei geschlossenen Heissluftmaschinen zur Anwendung gelangt, höher spannt und alsdann in einem von der zu verdampfenden Flüssigkeit berührten Röhrensystem *R* verflüssigt.

Beim Verdampfungsapparate von Theisen und Langen (D. R. P. Nr. 42 577) sind die in den muldenförmigen Böden oder Seitenwänden *r* (Fig. 187) des Gefässes kreisenden Scheiben *s* derart auf einer hohlen Achse *a* angebracht, dass Feuergase oder Heizluft durch

Fig. 186.

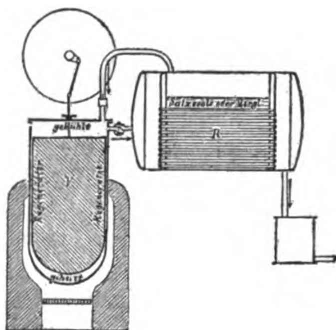
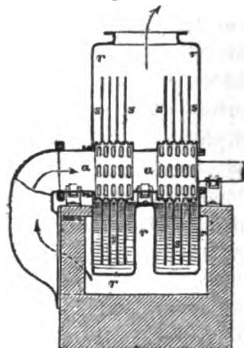


Fig. 187.



letztere den Scheiben zugeführt und zwischen den Scheiben entweichen kann oder umgekehrt in den Apparat einströmt, zwischen den Scheiben durchstreicht und mittels der durchbrochenen Achse den Scheiben entweicht.

Auf die Quecksilberluftpumpe von L. Chiozzo (*D. R. P. Nr. 44 246) sei verwiesen, — desgleichen auf die Umsteuerungsvorrichtung für Drucktöpfe (Montejus) der Halle'schen Maschinenfabrik und Eisengiesserei (*D. R. P. Nr. 45 602).

Die Kühlvorrichtung für Säuredämpfe und Gase von F. Umstädter (*D. R. P. Nr. 45 074) besteht aus dem wagrechten, durch Scheidewände *C* (Fig. 188) in verschiedene Abtheilungen getrennten und mit den durch die Deckel *F* verschliessbaren Oeffnungen *E* versehenen Kanal *B*. Mit diesem stehen fahrbare Kühlbehälter in Verbindung, welche von den Cylindern *I*, *K* mit Ansätzen *O* und Schüsseln *L* gebildet werden. Nach Schliessung des Kanals *A* durch den Deckel *D* und nach Hinwegnahme der Einsätze *G G*[1] durch eine der Oeffnungen *E* kann ein jeder Kühlapparat zur Seite geschoben und durch

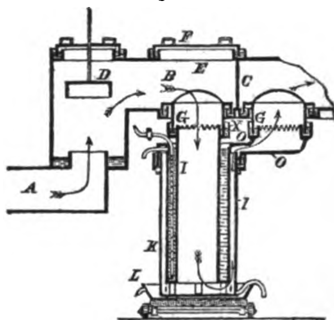
1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *170.

einen anderen ersetzt werden, ohne dass eine Betriebseinstellung nöthig wird.

Eine Laboratoriumsturbine beschreibt H. Rabe[1]); A. Stutzer[2]) einen Schüttelapparat.

Die Streudüsen von Gebr. Körting[3]) enthalten im Innern des zusammengezogenen Theiles eine Metallspirale, welche durch den Druck der Flüssigkeit unbeweglich an ihrer Stelle festgehalten wird; die Flüssigkeit dagegen nimmt beim Durchströmen des schraubenförmigen Ganges dieser Spirale eine drehende Bewegung an, so dass sie beim Austritte aus der Düse nach allen Seiten gleichmässig fortgetrieben wird und als ein Kegel von sehr kleinen Tropfen austritt. Je nach Einrichtung des Düsenkörpers und der darin liegenden Spirale wird erzielt, dass diese Tropfen mehr oder weniger fein sind, so dass sogar allerfeinster Flüssigkeitsstaub damit erzeugt werden kann, und dass der Streuungskegel der austretenden Flüssigkeit ein beliebig steiler ist. — Diese Streudüse wird zum Anfeuchten der Luft in Spinnereien, Cichorienfabriken, Mälzereien u. dgl., zum Ansaugen von Luft, Niederschlagen von Staub und ähnlichen Zwecken verwendet. — Aus Platin angefertigte kleinste Streudüsen dienen in einer spanischen Schwefelsäurefabrik und in der chemischen Fabrik Luisenthal bei Saarbrücken dazu, statt Dampf feinstvertheiltes Wasser in die Bleikammern einzuspritzen.

Fig. 188.



Voltameter beschreiben A. Claassen[4]) und C. H. Wolff[5]).

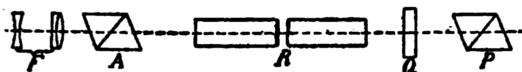
Polarisationsröhren aus Porzellan empfiehlt M. Müller[6]). Die Porzellanröhren vereinigen die Vortheile der Metall- und Glasröhren in sich, sind dauerhaft, können im Innern stark verletzt werden, ohne zu zerspringen, werden von Säuren und Laugen nicht angegriffen und haben dabei ein äusserst gefälliges Aussehen.

Polarimeter für Untersuchung von Wein, Chinaalkaloide u. dgl. von Steeg und Reuter[7]). Der optische Theil des Apparates

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1200; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *365.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *698.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *404.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 359; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *196.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *296.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *251.
7) Zeitschrift f. Instrumentenk. 1888 S. 427; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. *75.

(Fig. 189) besteht aus zwei Nikols (dem Polarisator *P* und dem Analysator *A*), einer Doppelplatte *Q* aus rechts- und linksdrehendem Quarze, einem achromatischen Fernrohr *F* und der zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dienenden Röhre *R*. Das Ganze wird von einem Messingrohr umschlossen, auf welchem am Analysator-Ende ein in ganze

Fig. 189.



Grade getheilter Halbkreis befestigt ist, dessen Theilung mit Hilfe eines mit dem Analysator verbundenen Index abgelesen wird. Bei der früheren Anordnung des Apparates wurde die Untersuchungsröhre von oben in das einschliessende Messingrohr eingelegt; in letzterem waren der Polarisator mit der Quarzplatte, sowie der Analysator mit seinem Index und dem Fernrohr je in einer Hülse von Hand drehbar angebracht, so dass bei Stellung des Analysator-Index auf Null behufs Einstellung des Apparates der Polarisator jedesmal gedreht werden musste. Letzterer Umstand liess es nicht als ausgeschlossen erscheinen, dass die Stellung des Polarisators sich während der Beobachtung veränderte, auch war die Bewegung des Analysatorprismas mittels Hand der Verbesserung fähig. — In der neuen Anordnung ist daher die Einrichtung getroffen, dass das Polarisatorprisma durch ein Schräubchen ein für alle Mal festgestellt wird. Die Untersuchungsröhre wird jetzt am Polarisator-Ende eingeschoben; zu diesem Behufe ist die das Polarisator-Prisma tragende Hülse um ein Gelenk drehbar gemacht und kann nach oben geklappt werden. Ist dann die Untersuchungsröhre eingeführt, die Polarisatorhülse wieder niedergedrückt, so ist der Apparat zur Beobachtung eingestellt. Statt der Bewegung des Analysator-Index bezw. Nonius von Hand ist eine feinere Bewegung desselben mittels Mikrometerschraube angebracht; auch ist zur genaueren Ablesung des Nonius eine Lupe hinzugefügt worden.

Bei Anwendung des Mikroskopes bei chemischen Untersuchungen werden nach K. Haushofer[1]) die Reactionen zur Herstellung der Krystalle einer bestimmten, nachzuweisenden Verbindung in der Regel auf dem Objectgläschen selbst ausgeführt. Soll z. B. in einer Lösung Silber nachgewiesen werden, so setzt man einen Tropfen derselben auf ein Objectglas, fügt eine geringe Menge Salzsäure und unmittelbar darauf einen grösseren Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu und überlässt das Ganze dann an der Luft der Verdunstung so lange, bis der Tropfen nicht mehr nach Ammoniak riecht. In manchen Fällen wird die Bildung der Krystalle durch Erwärmung begünstigt, was auf einem Wasserbad oder auf einer durch eine Gasflamme mässig er-

---

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1888 S. 89; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 528.

wärmten Metalltafel geschehen kann. Einzelne Reactionen verlangen ein vollständiges Verdunsten zur Trockniss, welches weit besser durch Anwendung eines Exsiccators als durch Erhitzung zu beschleunigen ist. — Bei dem Zusatz eines Fällungsmittels zu einem Tropfen der zu prüfenden Lösung ist ein Umrühren zu vermeiden, weil dasselbe in der Regel zwar die Fällung beschleunigt, deshalb aber auch die Bildung normaler Krystalle erschwert. Sehr oft wird man bessere Krystalle erhalten, wenn man die Einwirkung der Reagentien verzögert. Dies kann dadurch geschehen, dass man einen Tropfen der zu prüfenden Lösung unmittelbar neben den Tropfen des Reagens auf das Objectglas setzt und beide dann vermittels eines zugespitzten Glasstabes an einer Stelle in schmale Verbindung bringt.

Feuchtigkeitsmesser (Hygrometer) beschreibt W. Lambrecht[1]) (D. R. P. Nr. 42 106).

Die Apparate zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft von L. Martini (D. R. P. Nr. 44 631) und H. Wolpert (D. R. P. Nr. 44 822) haben nur die Bedeutung eines „Spielzeugs".

Zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft haben G. Lunge und A. Zeckendorf[2]) das sog. mimimetrische Verfahren verbessert.

Die Vorrichtung zum Anzeigen schädlicher Gase von P. Binsfeld und G. d'Orville (*D. R. P. Nr. 43 563) verwendet die Diffusion der Gase, ist daher ganz unzuverlässig.

Zu gleichem Zweck bringt J. W. Swan (*D. R. P. Nr. 41 407) in der Gasprobe einen Platindraht zum Glühen und beobachtet etwaige Volumverminderung.

Zum selbstthätigen Anzeigen explosiver Grubengase führt Th. Shaw (D. R. P. Nr. 41 836) die ununterbrochen aus der Grube angesaugten Gase durch eine kleine kanonenähnliche Vorrichtung mit Zündflamme. Entzündet sich das Gas, so wird ein Kolben gegen eine Glocke geschleudert.

Trocknen von Gasen. Nach Versuchen von E. W. Morley[3]) bleibt beim Trocknen der Luft mit Phosphorpentoxyd nur 1 Milligrm. Feuchtigkeit in etwa 40 Kubikm. Luft zurück, bei Verwendung von Schwefelsäure 1 Milligrm. Feuchtigkeit in etwa 400 Liter Luft.

Grauer vulkanisirter Kautschuk, aus welchen Stopfen u. dergl. gefertigt werden, nimmt nach Versuchen von G. Hüfner[4]), über Phosphorsäure getrocknet, keine merklichen Mengen von Stickstoff oder von Wasserstoff auf. Für Kohlensäure ergab sich eine mit der Temperatur wechselnde Aufnahme (Abs. Coëfficient bei — 2,2 = 1,0109, bei + 13,9 = 0,6898). Sauerstoff wird dauernd aufgenommen, wahrscheinlich in Folge eines Oxydationsprocesses. Ein

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *172.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *396.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 1.
4) Annal. der Phys. 34 S. 1.

Stopfen von 40,8 Grm. nahm z. B. während 6 Monaten täglich im Durchschnitt 0,074 Kubikcentim. Sauerstoff auf.

Der Apparat zur Untersuchung von Leuchtgas und Generatorgasen von J. Coquillon[1]) ist eine Erweiterung der Salleron'schen Abänderung des Orsat'schen Apparates; er ist ganz unbrauchbar (Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 245).

Zum Theilen der für gasometrische Messungen bestimmten Röhren wiegt Berthelot[2]) das ausgeflossene Quecksilber.

Der Apparat zur Untersuchung von Gasen von J. T. Willard[3]) bildet eine Vereinigung des Elliot'schen mit dem Frankland'schen Apparate (nicht zu empfehlen).

Zur Reduction von Gasvolumen auf Normaldruck und Normaltemperatur verwendet G. Lunge[4]) eine Nitrometer ähnliche Vorrichtung (J. 1885. 415 u. 418).

F. Lux (*D. R. P. Nr. 42161) verbindet jetzt zwei seiner Gaswaagen (J. 1887. 127).

Die Regnault'schen Bestimmungen des Gewichtes verschiedener Gase hat J. M. Crafts[5]) nachgerechnet. Er gibt folgende corrigirte Werthe für das Gewicht eines Liters bei 0° und Normalbarometerstand:

Luft	1,29349 Grm.
Stickstoff	1,25647 „
Wasserstoff	0,08988 „
Sauerstoff	1,43011 „
Kohlensäure	1,97772 „

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. L. Lenz[6]) versuchte, ob der Zusatz von Permanganat erforderlich sei. Das Erhitzen der Probe, anfangs gelinde, dann bis zur heftigen Kochhitze gesteigert, wurde in langhalsigen 100 Kubikcentim. fassenden Glaskölbchen mit nur 10 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,836 spec. Gew. und Zusatz von 0,5 Grm. Quecksilber vorgenommen, und so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos erschien, was in der Regel bei einem Aufwande von 0,2 bis 0,7 Grm. der Probe in längstens 2 Stunden eintrat. Grössere Glaskölbchen als die genannten anzuwenden, schien nicht rathsam zu sein, wenigstens fielen in Kölbchen von gegen 300 Kubikcentim. Fassungsraum selbst bei häufigem Umschwenken während des Kochens und Anwendung von 20 Kubikcentim. Schwefelsäure die Stickstoffmengen regelmässig viel zu niedrig aus. Ein längeres Erhitzen als bis zur Farblosigkeit ergab auch in diesen Versuchen keine grössere Ammoniakausbeute. — Um durch Verspritzen keine Verluste zu erleiden,

---

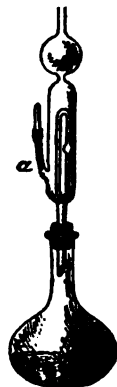
1) Journ. usin. à gaz 1888 S. 19.
2) Annal. de chim. et de phys. 14 S. 279.
3) Analyst 1888 S. 57; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *200.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 473.
5) Compt. rend. 106 S. 1662.
6) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 590.

wurde ein Proberohr bis auf eine kleine Oeffnung zugeschmolzen, der Boden derselben abgesprengt und mit diesem offenen Ende 1 bis 2 Centim. tief in den Hals des Glaskölbchens gesteckt. Die Zugabe des gepulverten übermangansauren Kaliums geschah durch ein aus einem dünnen Glasröhrchen selbstgefertigtes und in die kleine Oeffnung des Proberohres passendes Glastrichterchen. — Die Destillation der mit Natronlauge gesättigten, mit Natriumsulfid und ganz wenig Zink versetzten Flüssigkeit wurde in langhalsigen, schief stehenden Rundkolben vorgenommen, das Destillat in $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure aufgefangen und mit $^1/_{10}$-Barytlösung und Rosolsäure als Indicator titrirt. Von jeder Substanz wurden gleichzeitig 2 Proben in Arbeit genommen, eine derselben mit Schwefelsäure gekocht, die andere ausserdem noch mit übermangansaurem Kalium behandelt. Man erhielt folgende Stickstoffmengen in Procenten:

	Mit H_2SO_4 gekocht	Mit H_2SO_4 gekocht und mit $KMnO_4$ oxydirt
Eiweiss (käufliches)	13,612	13,948
Thierische Haut	14,255	14,562
Elfenbein	5,656	5,770
Knochenmehl	3,681	3,755
Pferdefleisch (bei 100° getrocknet)	13,157	13,195
Roggen (ganze Körner)	1,576	1,630
Hafer „ „	1,359	1,426
Gerste „ „	1,275	1,520
Weizen „ „	2,190	2,226
Gerstendarrmalz (ganze Körner) .	1,398	1,472
Mutterkorn (ganze Körner) . . .	2,874	2,902

Die Uebelstände, welche bei der Stickstoffbestimmung nach dem Verfahren von Kjeldahl auftreten und zur Construction einer ganzen Reihe von Apparaten Veranlassung gegeben haben, will J. Kjeldahl[1]) dadurch vollständig beseitigen, dass er die aus dem Destillationsgefässe austretenden Dämpfe von mitgerissenen Alkalitropfen u. dgl. durch Waschen mit Wasser befreit. Zu diesem Zwecke dient der Fig. 190 dargestellte Aufsatz. Mit Hülfe des Rohres *a* wird etwas Wasser in den Apparat gebracht. Die Dämpfe treten aus dem Knierohr und werden gezwungen das Wasser zu durchdringen. Dieses wird durch die heissen Dämpfe fortwährend im Kochen erhalten und hält daher kein Ammoniak zurück.

Fig. 190.



Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl im agriculturchemischen Laboratorium zu Louvain beschreibt P. Claes[2]).

Zur Bestimmung des Stickstoffes nach dem Kjeldahl'schen Verfahren werden nach L. Wei-

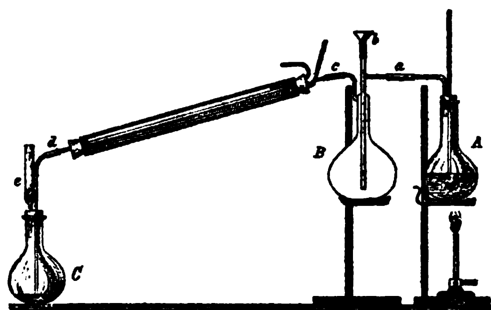
1) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1888 S. 330.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *391.

gert[1]) 100 Kubikcentim. Wein in einem Kolben von 250 bis 300 Kubikcentim. Rauminhalt zur Trockne eingedampft (zuletzt auf dem Wasserbade). Von Mosten oder Süssweinen verwende man je nach dem Zuckergehalte so viel, dass die Trockensubstanz 5 Grm. nicht bedeutend übersteige, also z. B. 20 bis 25 Kubikcentim. Hat man zur Bestimmung des Stickstoffes in Mosten oder Süssweinen genügende Zeit, so ist es zu empfehlen, von diesen Flüssigkeiten eine abgemessene Menge, z. B. 50 bis 100 Kubikcentim. gleich im Zersetzungskölbchen vergähren zu lassen (Süssweine sind natürlich vorher zu entgeisten, und ist der Rückstand auf das ursprüngliche Volum zu bringen), etwa unter Aussaat von Hefespuren. Zur Bestimmung wird in diesem Falle die mit einigen Tropfen anzusäuernde vergohrene Flüssigkeit, ohne sie von der gebildeten Hefe zu trennen, im Kölbchen zur Trockne eingedampft und wie sonst behandelt. — Es werden nun 0,2 Kubikcentim. Quecksilber und soviel reine concentrirte Schwefelsäure zugefügt, dass auf je 1 Grm. Trockensubstanz 5 bis 10 Kubikcentim. Schwefelsäure kommen. Es genügen also 20 bis 25 Kubikcentim. Schwefelsäure vollkommen für je 100 Kubikcentim. eines nicht süssen Weines. Man bedeckt den Hals des Kölbchens mit einem kleinen Trichter und erhitzt dasselbe in etwas geneigter Stellung so lange, bis die Flüssigkeit nahezu farblos geworden, wobei man durch zeitweiliges Umherschwenken Sorge tragen muss, die an den oberen Theilen des Kolbens haftenden Kohletheilchen thunlichst in die Flüssigkeit zu bringen. Zu empfehlen ist, das Erhitzen auf einer dicken Herdplatte vorzunehmen, in welcher für die Kölbchen schalenförmige Vertiefungen ausgespart sind, die aus einem nicht zu dicken Eisenblech hergestellt werden. Diese Schalen sind mit einer dünnen Asbestlage bedeckt, und wird hierdurch eine gleichförmigere Vertheilung und allmählichere Mittheilung der Hitze bewirkt, als bei Anwendung von Drahtnetzen, auf welchen die Kölbchen zu Beginn des Erhitzens mitunter springen. Wenn man Weinhefe oder überhaupt viel Weinstein enthaltende Substanzen in dieser Weise der Zersetzung mit Schwefelsäure unterwirft, so muss man viel langsamer mit dem Erhitzen vorgehen, weil dann gewöhnlich die halbverkohlte Masse zu schäumen beginnt. — Wenn die Zersetzung fast vollkommen erfolgt ist, so darf die im Kolben befindliche Flüssigkeit nur farblos oder höchstens schwach gelblich gefärbt erscheinen. Man setzt sodann in noch warmem Zustande aus einem kleinen Proberöhrchen, welches man in der rechten Hand hält, während der Kolben mit Hülfe eines Papierstreifens in der Linken gehalten wird, vorsichtig feinst gepulvertes Kaliumpermanganat zu, bis zur vollkommenen Farblosigkeit oder bis eine rosenrothe oder grünliche Färbung erscheint und lässt erkalten. Meist genügen hierzu sehr kleine Mengen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand vorsichtig mit destillirtem Wasser verdünnt. Die durch die Zersetzung entstehenden stickstoffhaltigen Produkte sind, wenigstens unter den oben angeführten Be-

1) Mittheil. der Versuchsst. Klosterneuburg 1888 S. 85.

dingungen, keineswegs immer reines Ammoniak, sondern richtiger Ammoniumbasen, unter welchen Trimethylamin durch seinen intensiven Geruch beim Freimachen sehr häufig zu erkennen war. — Um das Stossen der mit Aetznatron alkalisch gemachten Flüssigkeit zu vermeiden, wird die Destillation mit Wasserdampf im Literkolben ausgeführt (Fig. 191). Der Kolben *A* enthält destillirtes Wasser. Vor der Beschickung wird die bei *a* befindliche Kautschukverbindung mit einem Quetschhahn verschlossen, das Ende *c* mit dem Kühlrohr verbunden, bei *b* ein kleiner Trichter aufgesetzt, durch diesen die nach dem Erkalten mit Wasser versetzte schwefelsaure Lösung eingegossen und mit destillirtem Wasser nachgespült. Nun wird der Kolben *C*, welcher ausser dem bis auf dem Boden reichenden Glasrohre *d* ein mit Glasstückchen (nicht Perlen, welche meist eine innere Höhlung besitzen, aus welcher sich die titrirte Schwefelsäure schwer auswaschen lässt) gefülltes Aufsatzrohr *e* hat, mit 10 Kubikcentim. einer titrirten Schwefelsäure durch Einfliessenlassen in das Aufsatzrohr beschickt und bei *d* mit einem Kautschukrohr an die Kühlröhre befestigt. Diese hat nur die Stärke der gewöhnlichen Glasverbindungsröhren, damit die Glasrohrenden aller Verbindungen unmittelbar aneinanderstossen und das Ammoniakgas keinen Kautschukschlauch trifft. Nachdem dies geschehen, wird durch den Trichter *b* soviel concentrirte 50proc. Lauge eingefüllt, als die zur Oxydation verwendete Menge concentrirter Schwefelsäure sicher zu sättigen im Stande ist, worüber eine einmal auszuführende Neutralisationsprobe Auskunft gibt. Nun folgt der Zusatz der Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung in entsprechender, ebenfalls vorher ein- für allemal ausgemittelter Menge, um alles zugesetzte Quecksilber in die Schwefel-Quecksilberverbindung zu verwandeln. Hierauf wird der Trichter *b* abgenommen, das Schlauchende mit einem Glasstabe verschlossen, der Quetschhahn *a* geöffnet und Wasserdampf eingeleitet und so lange mit Hülfe desselben destillirt, bis beim Oeffnen der Verbindung *d* ein darangehaltenes rothes Lackmuspapier seine Farbe nicht mehr verändert. Das Rohr *d* des Kolbens *C* kann ganz in die vorliegende Flüssigkeit eintauchen und bedarf der Apparat keiner weiteren Beaufsichtigung, da derselbe stets unter dem Drucke der Luft steht. Will man die Destillation beschleunigen, so kann man unter den mittlerweile heiss gewordenen Kolben *B* ebenfalls eine Flamme stellen. Alles in Allem wird eine halbe Stunde genügen, die Ammoniakdestillation

Fig. 191.



fertig zu bringen. Es ist zweckmässig, den Kolben *B* nach vollendeter Destillation bald zu entleeren, da sonst das schwefelsaure Kalium auskrystallisirt und die Röhren und den Boden belegt. — Die Titration der vorgelegten Schwefelsäure wird mit Barytwasser und unter Zuhilfenahme von Lackmus und möglichst neutralem und lichtgefärbtem Lackmuspapier ausgeführt. Das Barytwasser, in einer Mohr'schen Titrirflasche aufbewahrt, behält seinen Titer durch drei bis vier Monate, ohne sich wesentlich zu ändern. Man pflegt dasselbe so zu stellen, dass dasselbe viermal so schwach als die vorgelegte Schwefelsäure (1 Kubikcentim. = 0,004 Grm. Stickstoff), so dass 1 Kubikcentim. Barytwasser ungefähr 0,001 Grm. Stickstoff entspricht.

Stickstoffbestimmung. J. S. Haynes[1]) suchte festzustellen, ob bei der Stickstoffbestimmung nach Will-Varentrapp, durch schnelle Ammoniakentwickelung und lose Asbeststopfen Fehler entständen. Zum Lösen des Ammoniaks wurde ein 4-Kugelapparat gebraucht, welcher 10 Kubikcentim. Schwefelsäure enthielt, wovon 1 Kubikcentim. etwa 10 Milligrm. Stickstoff entsprach; verwendet wurden jedesmal 0,25 Grm. Ammoniumsulfat. Bei 7 Versuchen lag die Verbrennungszeit zwischen 60 und 12 Minuten. Es fand in allen Fällen eine vollständige Ammoniakaufnahme statt. In den Fällen jedoch, wo ein loser, schlechter und kurzer Asbeststopfen angewandt war, ergaben sich statt 21,14 Proc. 21,37 bis 21,49 Proc. Stickstoff. Es müssen daher mit dem Ammoniak geringe Mengen Natronkalk in die Schwefelsäure gelangt sein.

Bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk soll man nach W. O. Atwater und E. M. Ball[2]) keinen freien Kanal in der Röhre lassen.

Für das Nitrometer empfiehlt G. Lunge[3]) die Glashähne von Greiner u. Friedrichs in Stützerbach (vgl. J. 1887. 617), um das Nitrometer zur Analyse von Nitrose, Salpeter, Nitroglycerin u. s. w. zu verwenden.

Literatur.

R. Anschütz: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. 1887. (Bonn, H. Behrendt) 32 S.

G. Behrend: Eis- und Kälteerzeugungs-Maschinen. 2. Aufl. (Halle, W. Knapp.)

M. Biechele: Stöchiometrie, mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Pharmakopoe sowie der maassanalytischen Untersuchungen der Arzneistoffe. (Eichstädt, A. Stillkrauth.)

1) Analyst 1888 S. 89.
2) Americ. Chem. Journ. 10 S. 113.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 376; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *199.

Fr. Böckmann: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. 2. Aufl.; 1214 S. mit 103 Abb. (Berlin, Julius Springer.) 1888. Pr. 22 M.

Das vorliegende Handbuch enthält eine Anzahl recht guter Abhandlungen von Barth (Wein), Benedikt (Seife, Fette), Bischof (Thon), Guttmann (Explosivstoffe), Herzberg (Papier), Nietzki (Theerfarben), Stammer (Zucker), Stutzer (Futterstoffe) u. A. Der Herausgeber selbst zeigt durch die Bearbeitung der Abschnitte Schwefelsäure, Soda u. s. w., dass er auf diesem Gebiete Fachmann ist, während die Besprechung der Brennstoffe dürftig ausgefallen ist; so wird z. B. die Bestimmung des Brennwerthes gar nicht erwähnt. Ungenügend ist auch die Untersuchung des Leuchtgases und des Erdöles. Quellennachweise sind leider wenig oder gar nicht angegeben, ein Mangel, welcher z. B. bei Eisen und den anderen Metallen, bei Wasser, Bier u. s. w. besonders hervortritt.

Abgesehen von diesen Mängeln ist der Gesammteindruck des Handbuches gut, so dass es in Laboratorien gern verwendet werden wird. F.

A. Fehrmann: Das Ammoniakwasser und seine Verarbeitung. 146 S. mit 36 Holzschn. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 6 M.

Wenngleich der Chemiker Lunge's Bearbeitung der Ammoniakgewinnung vorziehen wird, so bietet doch auch vorliegendes Buch, namentlich dem Betriebsleiter bez. Fabriken manche beachtenswerthe Anleitung, welche der Verf. auf Grund eigener Erfahrung gibt.

Ferd. Fischer: Wagner's Handbuch der chemischen Technologie. 13. Aufl. (Leipzig, O. Wigand.) 1122 S. mit 623 Abbild. Pr. 15 M.

Bei der im Jahre 1886 erschienenen 12. Auflage dieses Handbuches beschränkte sich Verf. darauf, in der noch von Wagner kurz vor seinem Tode (4. October 1880) vollendeten 11. Auflage inzwischen Veraltetes zu kürzen oder auch ganz zu entfernen, dafür aber die Fortschritte der letzten Jahre einzufügen oder doch auf dieselben zu verweisen.

Bei vorliegender Bearbeitung wurde auch die bisherige Eintheilung verlassen, da es doch unzulässig erscheint, Salpetersäure, Sprengstoffe und Soda vor Schwefelsäure zu besprechen, Baumwolle von Wolle zu trennen, dagegen Leder, Zündhölzer und Milch zusammenzustellen.

Bei Abschnitt II wurden die Unterabtheilungen Kalium und Natrium, bei III Wasser, Düngemittel und Thermochemie neu eingefügt, Abschnitt I ist grösstentheils, IV ist ganz neu. Verglichen mit der 11. Auflage ist über die Hälfte — auch der Abbildungen — neu.

A. Fock: Einleitung in die chemische Krystallographie. (Leipzig, W. Engelmann.) 126 S. Preis 3 Mark.

Ch. Heinzerling: Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. (Cassel, Th. Fischer.) 855 S. Pr. 20 M.

Eine Zusammenstellung von allerlei statistischen Tabellen, welche aber meist nur bis zum Jahre 1881 oder 1883 fortgeführt sind und deren Richtigkeit der Leser meist nicht prüfen kann, weil wenig Quellenangaben gegeben sind. Die Preise sind ebenfalls früheren Jahren entnommen, die sog. Rentabilitätsrechnungen

daher mit Vorsicht aufzunehmen. Zu tadeln ist, dass die verschiedenen Maasse und Gewichte durcheinanderstehen, z. B. S. 546 Kubikm. und Kubikf., Kilogrm. und engl. Pfund. Abbildungen sind nicht vorhanden.

A. W. Hofmann: Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829—1873. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) 2 Bde. Pr. 16 M.

K. W. Jurisch: Die Fabrikation von chlorsaurem Kali und anderen Chloraten. (Berlin, R. Gärtner.)

G. Kraus: Grundlinien zu einer Physiologie des Gerbstoffes. (Leipzig, W. Engelmann.) 131 S. Pr. 3 M.

L. Medicus: Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. (Tübingen, H. Laupp.) Pr. 2 M.

O. Lehmann: Molecularphysik mit besonderer Berücksichtigung mikroskopischer Untersuchungen und Anleitung zu solchen, sowie einen Anhang über mikroskopische Analyse. 1. Bd. (Leipzig, W. Engelmann.) 852 S. Pr. 22 M.

G. Lunge: Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks. 3. Aufl., 657 Seiten mit 195 Holzschnitten. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 20 M.

Nach einer kurzen Einleitung wird zunächst die Herkunft des Steinkohlentheeres besprochen, dann die Eigenschaften desselben und seiner Bestandtheile, die Verwendung des Steinkohlentheeres ohne Destillation, die erste Destillation des Theeres, Pech, Anthracenöl, Schmieröl, Carbolsäure und Naphtalin, das Leichtöl, die Rectification mit Dampf, zusammen 443 Seiten. Dann folgt die Gewinnung des Ammoniaks, die Untersuchung und Verarbeitung des Ammoniakwassers und schliesslich kommen noch 23 Seiten Nachträge, so dass das Buch thatsächlich dem heutigen Standpunkte dieser beiden wichtigen Industriezweige in durchaus mustergiltiger Weise entspricht. F.

E. Pfeiffer: Handbuch der Kaliindustrie. 512 S. mit einer Karte, 2 lith. Tafeln und 127 Holzstichen. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.)

Der Verf. bespricht sehr eingehend das Vorkommen der Stassfurter Kalisalze und die Verarbeitung derselben auf Chlorkalium, Glaubersalz (durch Kälte), Chlormagnesium, Brom, die Herstellung von Potasché aus Kaliumsulfat, die Verwendung der Kalisalze als Düngemittel. Die fleissige Arbeit sei bestens empfohlen. F.

C. F. Rammelsberg: Chemische Abhandlungen. 1838 bis 1888. (Berlin, C. Habel.) Pr. 10 M.

C. Stahlschmidt: Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. Eine Anleitung zur Prüfung und Werthbestimmung der im gesammten Gewerbswesen oder der Hauswirthschaft vorkommenden und zur chemischen Untersuchung geeigneten Natur- und Kunsterzeugnisse. 1. Abth. (Leipzig, A. Felix.) 544 S. Pr. 12 M.

S. Th. Stein: Das Licht im Dienste wissenschaftlicher Forschung. 6. Heft: Die photographische Technik für wissenschaftliche Zwecke.

Das mit schönen Abbildungen ausgestattete Heft ist sehr beachtenswerth.

M. Schröter: Untersuchungen an Kältemaschinen verschiedener Systeme. (München, Oldenbourg.)

H. W. Vogel: Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. 2. Aufl. 1. Th. Qualitative Spectralanalyse. (Berlin, R. Oppenheim.) Pr. 11,50 M.

Verf. bespricht zunächst die erforderlichen Instrumente, die Licht- und Wärmequellen für die Emissionsspectralanalyse, die praktische Spectralanalyse der Alkalien, der Erden, Metalle und Nichtmetalle. Dann die Absorptionsspectra der Alkohole, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe, der Farbstoffe, der Weinfärbemittel, Fruchtsäfte der verschiedenen Nahrungs- und Genussmittel, des Bluts bei Kohlenoxydvergiftung u. dgl. Das Buch ist daher auch für analytische Laboratorien zu empfehlen. F.

A. Ziegeler: Die Analyse des Wassers. 117 Seiten mit 32 Abbildungen. (Stuttgart, F. Enke.) Pr. 3 M.

Könnte viel gründlicher sein.

Statistik.

Jährliche Herstellung von Alkalien u. dergl. in Grossbritannien. Nach F. Wyatt (Engin. Mining Journ. 44 S. 365) betrug dieselbe in Tons (1016 Kilogrm.):

Jahr	Kochsalz zersetzt	Soda v. 48 Proc. Na_2O		Krystall-soda	Aetz-natron	Bleich-pulver [1])	Natrium-bicarbonat	Zu-sammen
		Leblanc-	Ammoniaksoda					
1877	578 201	217 556	6 220	169 769	74 663	105 529	12 109	1 164 047
1878	568 542	196 876	11 116	170 872	84 612	105 044	11 756	1 148 818
1879	615 287	230 683	15 526	185 319	86 511	115 290	13 083	1 126 699
1880	700 016	266 093	18 800	192 926	106 384	131 606	13 539	1 429 364
1881	675 099	238 687	20 400	203 773	108 310	135 826	12 853	1 394 948
1882	679 935	233 213	39 000	180 846	116 864	135 170	14 115	1 399 143
1883	705 732	227 284	52 750	188 678	119 929	141 868	13 609	1 452 188
1884	690 502	204 072	61 480	182 567	141 639	128 651	14 576	1 423 487
1885	722 472	184 597	77 530	202 705	144 954	132 761	15 179	1 480 198
1886	713 112	165 782	85 000	182 379	153 884	136 234	15 083	1 454 465

1) Einschliesslich chlorsaures Kalium, indem 5 Tons Chlorkalk für 1 Tons Kaliumchlorat gesetzt wurde. Gegenwärtig werden jährlich etwa 7000 Tons Chlorat hergestellt.

Durchschnitts-Preise wichtiger Waaren im Grosshandel Deutschlands.

(Monatsh. zur Statistik des deutschen Reichs.)

	1879 Mark	1880 Mark	1881 Mark	1882 Mark	1883 Mark	1884 Mark	1885 Mark	1886 Mark	1887 Mark
Weizen 1000 Kilogr.	204,81	225,43	228,47	214,07	190,46	176,13	168,80	165,84	171,35
Roggen „ „	143,80	193,96	202,56	161,26	149,48	149,89	146,48	135,98	128,13
Gerste „ „	161,47	175,85	172,27	158,66	151,93	157,18	149,43	142,06	137,11
Mais „ „	117,20	132,49	135,81	149,12	135,19	128,11	117,69	103,56	101,76
Hafer „ „	133,17	148,78	154,61	143,13	132,48	139,85	140,15	128,48	110,98
Kartoffelspiritus 10 000 Liter-Proc. Tralles	52,18	59,45	54,45	48,16	52,55	46,75	40,97	36,78	48,77
Rohzucker 100 Kilogr.	63,19	64,55	66,24	64,52	60,43	47,16	48,47	43,36	43,49
Raffinade „ „	79,16	80,74	83,57	82,61	76,64	63,18	61,46	55,68	55,64
Reis „ „	22,64	22,80	21,05	18,14	18,75	18,79	17,70	16,74	16,40
Blei „ „	30,14	32,82	29,47	28,79	25,77	21,99	22,95	26,68	25,82
Kupfer „ „	131,41	141,61	136,30	145,85	139,08	123,60	99,77	89,31	92,81
Zink „ „	34,42	37,19	32,40	34,01	30,62	28,91	27,76	28,20	30,15
Zinn „ „	155,15	184,98	197,46	220,84	201,95	179,57	186,21	209,47	235,44
Roheisen 1000 „	72,22	91,68	79,24	83,83	78,93	73,48	68,50	63,90	67,95
Petroleum 100 „	18,63	20,19	18,94	17,09	18,16	18,09	17,23	18,23	17,32
Steinkohlen 1000 „	9,80	10,80	10,65	10,24	10,17	9,87	9,60	9,47	9,34

Chemische Industrie Deutschlands. Einem beachtenswerthen Berichte von O. Wenzel (Chem. Industr. 1888 S. 449) seien folgende Angaben entnommen: Einfuhr und Ausfuhr an chemischen Produkten betrug:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	Menge Tonnen	Werth Mark	Menge Tonnen	Werth Mark
1886	836 000	205 230 000	597 360	214 380 000
1887	915 834	219 512 000	627 267	226 351 000

Nach den Gewinn- und Verlustconten von 83 Gesellschaften, die mit einem eingezahlten Aktienkapital von 163 364 342 Mark arbeiteten, wurde von denselben ein Gesammtbetrag von 14 513 134 Mark als Gewinn an die Aktionäre vertheilt. Die durchschnittliche Dividende betrug somit 8,92 Proc.

Betrachtet man nun diejenigen Gesellschaften, deren Rechnungsergebnisse bereits seit einer längeren Reihe von Jahren vorliegen, so stellt sich das Ergebniss noch günstiger.

Bei 48 gleichen Gesellschaften mit 129 298 000 Mark eingezahltem Kapital betrug die Durchschnitts-Dividende:

1882	13,07 Proc.
1883	10,81 „
1884	8,31 „
1885	6,59 „
1886	8,13 „
1887	9,86 „

In der chemischen Grossindustrie (Industrie der Alkalien) stellte sich das Ergebniss während der letzten 5 Jahre wie folgt:

1883	Durchschnittsdividende	8,75	Proc.
1884	„	6,49	„
1885	„	5,59	„
1886	„	5,61	„
1887	„	6,21	„

Der Fortschritt gegen das Vorjahr ist nicht erheblich und tritt am wenigsten in der Sodaindustrie hervor.

Günstiger lagen die Verhältnisse in der Kaliindustrie, insbesondere der Stassfurter Industrie, wo die von den Producenten abgeschlossene Förder- und Verkaufs-Convention einen regelmässigen Absatz zu gleichmässig festgesetzten Preisen fortdauernd sicherte. Der Absatz an Chlorkalium betrug im Jahre 1887 2242880 Centner (welche?), also etwa 350000 Centner mehr als im Vorjahre (vgl. S. 420). Zeitweilig machte sich eine Abschwächung des Marktes fühlbar, weil in Folge des Frachtenmangels nach Amerika die für dies Land vorliegenden grossen Aufträge sowohl für Chlorkalium wie für Kainit nicht ausgeführt werden konnten, und andrerseits in Folge der Förderung eines sehr hochprocentigen Rohmaterials die Chlorkalium-Produktion sich so steigerte, dass die Lager anwuchsen. Durch eine vorübergehende Reduction der Carnallit-Förderung wurde indessen der nothwendige Ausgleich bald wieder herbeigeführt. Wichtig sind die Neuerungen, die sich in der Stassfurter Industrie vorbereiten. Es wird eine Ausdehnung der bisherigen Fabrikationen durch grössere Anlagen zur Darstellung von Potasche nach einem neuen Ammoniak-Magnesia-Verfahren (Patent Borsche-Brünjes), und zur Darstellung von Salzsäure und Chlorkalk aus Chlormagnesium beabsichtigt. Sollten diese Unternehmungen Erfolg haben, so würde bei der fast unbegrenzten Höhe der möglichen Chlorproduktion in Stassfurt der chemischen Industrie eine folgenschwere Umwälzung bevorstehen (S. 450).

Von den Kali verarbeitenden Industriezweigen litt die Potaschefabrikation unter dem Druck vermehrter Produktion bei gleichzeitig verstärkter Concurrenz französischer Rübenpotasche; ebenso die Salpeterfabrikation durch die Schmälerung des Verbrauchs in Folge weiterer Verwendung von Dynamit und andern Sprengmitteln, sowie durch die Concurrenz von Bengal-Salpeter. Blausaures Kali erlitt trotz der bestehenden Convention eine erhebliche Preisherabsetzung, weil die neue Darstellung aus Gasreinigungsmasse so umfangreich betrieben wurde, dass der ohnehin durch die Anilinfarben geschmälerte Verbrauch nicht folgen konnte. Auch chlorsaures Kali stand unter dem Druck der allzu grossen Produktion. — Angesichts dieser ungünstigen Verhältnisse kann der geringe Fortschritt der Rentabilität in der chemischen Grossindustrie nicht überraschen.

In der chemischen Kleinindustrie, der Fabrikation pharmaceutischer und technischer Präparate, stellte sich das Verhältniss der Durchschnittsdividenden während der letzten 5 Jahre wie folgt:

1883	11,05	Proc.
1884	15,50	„
1885	15,00	„
1886	16,83	„
1887	19,15	„

Dieses günstige Ergebniss ist im Wesentlichen auf die wachsende Anerkennung zurückzuführen, welche die deutschen Produkte wegen der Reinheit ihrer Darstellung im Auslande finden. Es ergibt sich dies aus dem Umstande, dass, während die Einfuhr an diesen Artikeln von 6523 auf 6054 Tonnen zurückgegangen, die Ausfuhr von 28778 auf 32790 Tonnen gestiegen ist.

Besonders lebhaft war zeitweise der Verkehr in Alkoholpräparaten, theils weil das Ausland zur Herstellung von Explosivstoffen grössere Mengen Aether bezog, theils weil man im Inlande mit Rücksicht auf die neue Branntweinbesteuerung erwartete, dass diese Steuer auch eine wesentliche Vertheuerung des

für gewerbliche Zwecke benöthigten Spiritus herbeiführen werde, und aus diesen Gründen rechtzeitig Deckung für grössere Mengen Aether suchte. Naturgemäss hat infolgedessen der Absatz in dem laufenden Jahre erheblich nachgelassen.

Für gewisse Produkte, wie Brom- und Jod-Präparate, konnten in Folge von Conventionen höhere Preise erzielt werden. Für anorganische Farbstoffe war der Absatz ein befriedigender, es konnte jedoch auch hier nur in vereinzelten Fällen eine mässige Preiserhöhung erzielt werden. Für den Absatz nach Oesterreich wirkte der neuerdings wieder erhöhte Zoll auf Bleiweiss und Mennige so nachtheilig, dass deutsches Fabrikat dort fast völlig ausgeschlossen ist, während die Prager Farbenfabriken in Folge der bei uns herrschenden Zollfreiheit diese Artikel (zum Theil auf dem Wasserwege bis zur Nordsee) in grossen Mengen nach Deutschland bringen. Für die Ultramarinfabrikation ist eine Besserung der Verhältnisse nicht eingetreten. Die Absperrung des Auslandes durch hohe Zölle einerseits und die Concurrenz der organischen Farbstoffe andrerseits drohen den ehemals blühenden Industriezweig mehr und mehr zu Grunde zu richten. Zwei Fabriken mittlerer Grösse haben im letzten Jahre die Fabrikation ganz aufgegeben, andere setzen den Betrieb nur noch scheinbar fort und kaufen die für ihre Kundschaft erforderliche Waare anderwärts. Mit Nutzen können nur noch Fabriken arbeiten, welche Specialitäten herstellen und für diese ein gesichertes Absatzgebiet besitzen.

In wesentlich günstigerer Lage befinden sich die Anilinfabriken. Die Durchschnittsdividenden der deutschen Aktiengesellschaften stellten sich für diesen Industriezweig

1883 auf	14,82 Proc.
1884 „	11,05 „
1885 „	7,05 „
1886 „	9,94 „
1887 „	13,25 „

Obwohl die Preise der Fabrikate auch hier keine nennenswerthe Aufbesserung erfuhren, zum Theil sogar noch weiter zurückgingen, so hat sich doch in Folge des gesteigerten Absatzes, der namentlich durch die Einführung neuer Farbstoffe für die Baumwollfärberei gefördert wurde, das Gesammtergebniss gegen das Vorjahr nicht unwesentlich günstiger gestellt. Die Ausfuhr der Zwischenprodukte ist von 1692 auf 2136 Tonnen, die der Theerfarben von 5702 auf 6544 Tonnen gestiegen. Obwohl der Preis der ausgeführten Farbstoffe von 6,8 Mark auf 6,5 Mark für das Kilogrm. zurückging, so stieg hiernach doch der Gesammtwerth derselben von 38 776 000 auf 42 539 000 Mark.

In der Explosivstofffabrikation stellte sich das Verhältniss der Durchschnittsdividenden in den letzten 5 Jahren folgendermaassen:

1883	10,04 Proc.
1884	8,29 „
1885	10,94 „
1886	16,71 „
1887	15,12 „

Der Rückgang der Rentabilität ist hier ausschliesslich auf die Pulverfabriken zurückzuführen, während die Dynamitfabriken durch den Abschluss ihres Cartells sich einer gesicherten Gleichmässigkeit in den Preis- und Absatzverhältnissen zu erfreuen hatten. In der Pulverfabrikation ist der erhebliche Ausfall vorzugsweise darauf zurückzuführen, dass England, in dem Bestreben sich vom Auslande unabhängig zu machen, seine früheren bedeutenden Aufträge für Schiesspulver eingestellt hat.

Die Fabrikation künstlicher Düngemittel weist im letzten Jahre einen erheblich günstigeren Abschluss auf, als im Vorjahre. Die durchschnittlichen Dividenden dieser Fabriken betrugen:

1883	9,85 Proc.
1884	6,11 „
1885	3,00 „
1886	2,32 „
1887	5,45 „

Diese Besserung ist zum Theil darauf zurückzuführen, dass in Folge der fortgesetzten Bemühungen des Vereins deutscher Düngerfabrikanten die Bildung von Conventionen auf diesem Gebiete weitere Fortschritte gemacht und dadurch der heftige Concurrenzkampf eine Einschränkung erfahren hat; andrerseits sind durch die Einführung des Thomasschlackenmehls, welches in kurzer Zeit sich ein sehr erhebliches Absatzgebiet erobert hat, nicht unerhebliche Gewinne gemacht worden, die in der Erhöhung der Durchschnittsdividende ihren Ausdruck finden. Die Einfuhr von Superphosphaten ist seit dem Vorjahre zwar sehr erheblich gestiegen (von 33 337 auf 40 540 Tonnen); dagegen hat die Ausfuhr, insbesondere nach Holland, in noch höherem Maasse (von 26 484 auf 44 087 Tonnen) zugenommen.

Von den erwähnten 83 Aktiengesellschaften zahlten im Jahre 1887:

keine Dividende . . .	32 Fabriken
0 bis $2^1/_2$ Proc. . . .	1 „
$2^1/_2$ bis 5 „ . . .	8 „
5 bis $7^1/_2$ „ . . .	12 „
$7^1/_2$ bis 10 „ . . .	14 „
10 bis 15 „ . . .	4 „
über 15 „ . . .	12 „

Die Zahl der ertraglos arbeitenden Aktienfabriken betrug also rund 38 Proc. aller dieser Betriebe, die Zahl der Fabriken, welche eine Dividende bis zu 5 Proc. gewährten, stellte sich auf 12 Proc., die der Fabriken mit 5 bis 10 Proc. Dividende auf 30 Proc. und die der Fabriken mit mehr als 10 Proc. Dividende auf 20 Proc.

Ein Vergleich dieser Ziffern mit denen der letzten 5 Jahre gibt folgendes Bild:

	ohne Ertrag arbeiteten:	bis zu 5 Proc. Dividende zahlten:	von 5 bis 10 Proc. Dividende zahlten:	über 10 Proc. Dividende zahlten:
1883	18 Proc.	16 Proc.	30 Proc.	36 Proc.
1884	25 „	23 „	33 „	19 „
1885	34 „	22 „	28 „	16 „
1886	38 „	24 „	18 „	20 „
1887	38 „	12 „	30 „	20 „

Der Fortschritt des letzten Jahres ist hiernach im Allgemeinen weder den ganz ertraglos arbeitenden, noch denjenigen Fabriken zu Gute gekommen, die an sich bereits eine hohe Rentabilität besassen, sondern er hat den Erfolg gehabt, dass ein erheblicher Theil der Fabriken, welche bisher nicht mehr als 5 Proc. Dividende gewährten, ihren Aktionären einen höheren Gewinn bis zu 10 Proc. vertheilen konnten.

Verbrauch einiger nur vom Auslande erzeugter Artikel im deutschen Zollgebiet für die 20 Jahre 1867 bis 1886.

(Die Verbrauchszahlen in Tonnen (= 1000 Kilogrm.) bezeichnen den Ueberschuss der Einfuhr über die Ausfuhr im freien Verkehr. Der Verbrauch zur Erzeugung von Fabrikaten für die Ausfuhr ist daher bei den bezüglichen Artikeln mit eingerechnet.)

Jahr	Petroleum	Kokosnüsse, Palmkerne, Koprah	Chinarinde	Farbhölzer	Indigo	Cochenille	Catechu	Sumach	Gummi-arabicum	Chilisalpeter
1867	60 526	—	422	29 426	1050	—	—	—	—	—
1868	72 001	—	479	25 261	754	—	—	—	—	—
1869	91 114	—	458	32 021	1044	—	—	—	—	—
1870	95 948	—	329	29 370	114	—	—	—	—	—
1871	124 613	—	—[1])	35 651	1229	—	—	—	—	—
1872	120 677	27 857	842	37 248	902	583	2859	4999	1530	29 622
1873	171 888	15 933	980	23 421	1135	458	3811	4388	1291	27 263
1874	154 788	24 896	1064	26 698	1076	520	3746	4949	1487	39 571
1875	200 554	29 099	1225	26 638	910	544	3755	4597	1144	39 911
1876	221 846	32 251	775	33 730	1200	422	4327	4877	1028	42 177
1877	249 903	32 644	646	30 705	759	377	3978	4669	784	45 234
1878	250 475	33 827	825	25 598	879	346	4612	4295	792	47 281
1879	251 705	42 257	1130	32 713	994	191	4571	4980	1211	59 711
1880	212 470	53 760	1458	35 999	735	205	3971	4608	1607	53 389
1881	291 148	48 645	2026	39 388	1094	157	5470	5147	1868	89 033
1882	341 716	62 159	2567	40 619	1041	139	4525	6161	1626	124 803
1883	369 535	65 185	1782	46 975	1106	85	5466	4801	1387	164 093
1884	462 232	78 731	3691	43 761	1315	73	5142	5191	1206	199 688
1885	482 045	78 538	4316	50 465	1348	108	4759	4515	1476	154 308
1886	438 200	73 761	4673	47 860	996	97	5311	5504	1201	178 233

Die Gefahrentarif-Commission hat beschlossen, dem Genossenschaftsvorstande bez. der Genossenschaftsversammlung die Annahme des Gefahrentarifs in nachstehend abgeänderter Fassung vorzuschlagen:

Gefahrenklasse A (mit 10 Beitragseinheiten).

Beinschwarzfabriken mit Handbetrieb.
Degrasfabriken (Lederschmiere).
Fabrikation von Farblacken[2]) auf kaltem Wege mit Handbetrieb.
Knochenbleichereien ohne Anwendung von Säuren und Alkalien.
Kreideschlemmereien mit Handbetrieb.
Nachtlichtfabriken.
Schwärzefabriken mit Handbetrieb.
Seifen-(Kunst-)Kornfabriken.
Tintenfabriken mit Handbetrieb und ohne Extraction.
Wachsbleichen ohne Dampfbetrieb.
Wagenschmierbereitung auf kaltem Wege.
Wasch- und Wasserfarben-(Aquarellfarben)Fabriken mit Handbetrieb.

---

1) Für das Jahr 1871 fehlen die Nachweise der Ein- und Ausfuhr von Chinarinde. (Chem. Ind. 1887. 499.)

2) Unter Farblacke sind Farbenniederschläge in trockener und nasser Form zu verstehen.

3) Als besondere Nebenbetriebe sind bei der Einschätzung solche Betriebsabtheilungen zu berücksichtigen, in welchen die Arbeiter den Gefahren des Hauptbetriebes nicht ausgesetzt sind.

Gefahrenklasse B (mit 20 Beitragseinheiten).

Albumin- und Albuminpapierfabriken.
Apotheken.
Asphaltfabriken ohne Motorenbetrieb.
Betriebe zum Anreiben von Oelfarben mit Motorenbetrieb [1]).
Betriebe für Indigopräparate.
Bluttrocknungs-Anstalten.
Düngerfabriken mit Handbetrieb ohne Verwendung von Säuren.
Fabrikation antiseptischer Verbandstoffe ohne Motorenbetrieb.
Fabrikation von Emaille- und Glasurfarben mit Handbetrieb.
Fabrikation von Farblacken auf warmem Wege mit Motorenbetrieb bezw. hydraulischem Druck.
Fabrikation von Krapppräparaten und sonstigen natürlichen organischen Farbstoffen (Sumach, Catechu u. dgl.).
Fabrikation von Molkerei-Hülfsstoffen mit Handbetrieb.
Fabrikation nicht explosionsfähiger Leuchtkörper.
Fabrikation photographischer Papiere.
Fabrikation von Trockenplatten für Photographie.
Fabrikation von Wärmeschutzmasse für Dampfanlagen mit Handbetrieb.
Fischleimfabriken und Fabrikation von flüssigem Leim mit Handbetrieb.
Herstellung ätherischer Oele und Essenzen auf kaltem Wege.
Herstellung von Kölnischem Wasser.
Herstellung von Militär-Putzartikeln und Lederlacken auf kaltem Wege.
Holzaschefabriken.
Holzfuttermehlfabriken.
Indigkarminfabriken.
Kautschukstempelfabriken mit Graviranstalten.
Kittfabriken mit Maschinenbetrieb.
Klebestofffabriken mit Handbetrieb.
Kohlenanzünder- bez. Unterzünderfabriken.
Kreideschlemmereien mit Maschinenbetrieb.
Lanolinfabriken mit Handbetrieb.
Maschinenölfabriken (Maschinenfett bez. Schmiere) ohne Maschinenbetrieb.
Mineralwasserfabriken mit Handpumpenbetrieb, ohne Selbstentwickler und ohne flüssige Kohlensäure.
Mykothanatonfabriken (Mittel gegen Hausschwamm).
Orseillefabriken.
Parfümeriefabriken mit Ausschluss der Toilettenseifen.
Puder- und Schminkefabriken mit Handbetrieb.
Spiegellackfabriken.
Spirituslackfabriken auf kaltem Wege ohne Motorenbetrieb.
Talglichtfabriken.
Talgschmelzereien ohne Motoren und ohne Dampfbetrieb.
Tintenfabriken mit Maschinenbetrieb und ohne Extraction.
Toilettenseifenfabriken mit Handbetrieb.
Vaselinefabriken ohne Verwendung leicht entzündlicher Oele.
Wachsbleichereien mit Verwendung von Dampf oder Säuren.
Wachskerzen- und Wachswaarenfabriken.
Wagenschmierbereitung auf warmem Wege ohne Harzdestillation.
Walkfett- und Walkwasserextractfabriken.
Wichsefabriken mit Handbetrieb.
Zinnoberfabriken.

---

1) Unter Motoren sind nicht nur elementare, sondern auch thierische Motoren zu verstehen.

Gefahrenklasse C (mit 30 Beitragseinheiten).

Abdeckereien ohne Dampfbetrieb.
Alaun-Siedereien und Hütten.
Beizefabriken mit Handbetrieb (Holzbeizen).
Bleiweiss- und Bleizuckerfabriken.
Chlorzinkfabriken.
Fabrikation chemisch imprägnirter, wasserdichter und feuersicherer Stoffe.
Holzcementfabriken.
Klebestofffabriken mit Motorenbetrieb.
Knochenbleichereien unter Anwendung von Säuren und Alkalien.
Knochenölfabriken ohne Extraction.
Lakritzenfabriken mit Maschinenbetrieb.
Mennigefabriken.
Mineralwasserfabriken mit Motorenbetrieb und ohne Selbstentwickler.
Puder- und Schminkefabriken mit Motorenbetrieb.
Russfabriken (Kien- und Lampenruss) mit Motorenbetrieb.
Salinen und Salzsiedereien ohne Gradirwerke.
Thranbrennereien und Siedereien.
Toilettenseifenfabriken mit Motorenbetrieb.
Wasserglasfabriken ohne Motorenbetrieb.
Zinkweiss-, Zinkgrau-, Lithopone-, Blanc-fixe- und Permanentweissfabriken.
Zinnpräparatenfabrik, Entzinnung von Weissblechabfällen und Herstellung von Metallsalzen.
Zündholz- und Zündwaarenfabriken mit Handbetrieb.

Gefahrenklasse D (mit 40 Beitragseinheiten).

Beinschwarzfabriken mit Motorenbetrieb.
Betriebe für Holzdestillationen.
Braunkohlen- und Holz-Schwelereien.
Colophoniumfabriken.
Desinfectionsanstalten mit Dampfbetrieb.
Fabrikation von Emaille- und Glasurfarben mit Motorenbetrieb.
Fabrikation von Feuerschwamm und Zunder.
Fabrikation von Hülfsstoffen für Gummifabriken (Gummisurrogat).
Fabrikation von Molkerei-Hülfsstoffen mit Motorenbetrieb.
Fabriken für Buch- und Steindruckfarben mit Walzenbetrieb.
Farbstiftfabriken (Pastellstifte) mit Kreissägenbetrieb.
Gelatinefabriken.
Glycerinfabriken.
Harzproduktenfabriken.
Herstellung von essigsauren Salzen, Essigsäure und Methylalkohol.
Kerzenfabriken mit Kreissägenbetrieb, mit Ausschluss der Wachskerzen.
Kohlenbrennereien mit Motorenbetrieb.
Kohlenfabriken für physikalische Zwecke.
Kohlenstaubfabriken mit Motorenbetrieb.
Knochenbrennereien.
Maschinenölfabriken (Maschinenschmiere) mit Motorenbetrieb.
Mineralwasserfabriken mit Verwendung flüssiger Kohlensäure.
Patronenhülsenfabriken mit Metallverarbeitung ohne Füllung.
Pech-Hütten und Siedereien.
Phosphorpillenfabriken.
Salinen und Salzsiedereien mit Gradirwerken.
Schwärzefabriken mit Motorenbetrieb.
Smaltefabriken.
Talgschmelzereien mit Dampf- oder Motorenbetrieb.
Ultramarinfabriken.
Vanilinfabriken.

Wagenschmierbereitung mit Harzdestillation.
Wichsefabriken mit Motorenbetrieb.
Xylolysefabriken.

Gefahrenklasse E (mit 50 Beitragseinheiten).

Abdeckereien mit Auskocherei und Fassleimfabrikation mittels Dampfbetrieb.
Abfuhr- und Strassenreinigungsanstalten.
Aluminium- und Magnesiumfabriken.
Ammoniak- und Ammoniaksalzefabriken.
Arsenik- und Arsensäurefabriken.
Beizefabriken mit Motorenbetrieb (Eisenbeizen).
Blutlaugensalzfabriken.
Brauselimonadefabriken.
Celluloidwaarenfabriken.
Ceralinfabriken (Anstrichöl).
Chininfabriken.
Chlorkalk- und Chlorkaliumfabriken.
Desinfectionsanstalten ohne Verwendung von Dampf.
Destillationen bituminöser Mineralien.
Droguen-, Appretur- und Pulverisiranstalten.
Düngpulver- und Poudrettefabriken mit Motorenbetrieb und Verwendung von Säuren.
Erdfarbenwerke mit Motorenbetrieb.
Fabrikation antiseptischer Verbandstoffe mit Motorenbetrieb.
Fabrikation von Gummi-, Hartgummi- und Guttaperchawaaren.
Fabrikation von Wärmeschutzmasse mit Motorenbetrieb.
Fabriken chemisch-technischer und pharmaceutischer Produkte und Präparate, anderweitig nicht genannt.
Farbenfabriken, anderweitig nicht genannt.
Guanofabriken mit Motorenbetrieb und Verwendung von Säuren.
Herstellung ätherischer Oele und Essenzen auf warmem Wege, mit und ohne Dampf.
Herstellung von Ichtyolpräparaten.
Kienölfabriken.
Kreidefabriken mit Kreissägenbetrieb.
Laboratorien zu ausschliesslich wissenschaftlichen Zwecken.
Lack- und Firnissfabriken auf warmem Wege.
Lanolinfabriken mit Motorenbetrieb.
Latrinen- und Kanalreinigungsanstalten.
Mineralwasserfabriken mit Motorenbetrieb und Selbstentwickler.
Nitritfabriken (salpetrigsaures Natron).
Oxalsäurefabriken.
Pottaschefabriken.
Salmiakfabriken.
Salpeterraffinerien und Salpetersäurefabriken.
Seifenfabriken und Siedereien.
Schwefeldestillationen, -Raffinerien und -Sublimationen.
Schwefelsäurefabriken.
Sodafabriken.
Superphosphatfabriken.
Stearinsäurefabriken.
Steinkohlendestillationen (Kokereien).
Terpentinfabriken.
Theerfarbenfabriken.
Tintenfabriken mit Extraction und Motorenbetrieb.
Vaselinefabriken mit Verwendung leicht entzündlicher Oele.
Verarbeitung der Abbrände von kupferhaltigem Schwefelkies auf Metalle.
Verarbeitung von Abraumsalzen.
Vitriolölwerke.

Waldwoll- und Waldwollextractfabriken.
Wasserglasfabriken mit Motorenbetrieb.
Wasserstoffsuperoxydfabriken.
Weinsteinsäurefabriken und Weinsteinraffinerien.
Zündholz- und Zündwaarenfabriken mit Motorenbetrieb.
(Nebenbetriebe: Gasanstalten.)

Gefahrenklasse F (mit 60 Beitragseinheiten).

Aetherfabriken.
Asphaltfabriken mit Motorenbetrieb.
Celluloid- und Lithoidfabriken.
Fabrikation von Nitroprodukten der Kohlenwasserstoffe (Anilin, Mirbanöl, Pikrinsäure u. dgl.).
Fabrikation fetter Oele mittels Extraction durch flüchtige Stoffe.
Farbholzextractfabriken.
Herstellung von Amorces und Zündbändern für Petarden und Knallbonbons.
Herstellung von Bengalen und Sturmzündhölzern.
Knochenmehlfabriken.
Leimsiedereien.
Mühlenbetriebe und Pochwerke aller Art (Gyps-, Knochen-, Schwerspath-, Farbholz-, Thomasschlacken- u. s. w.).
Paraffin-, Ceresin-, Photogen- und Solarölfabriken.
Petroleumbenzinfabriken.
Steinkohlentheerdestillationen.
(Nebenbetriebe: Cellulosefabriken, Transportbetriebe [Fuhrwerk, Schifffahrt, Eisenbahn].)

Gefahrenklasse G (mit 70 Beitragseinheiten).

Fabrikation flüssiger Kohlensäure und wasserfreier schwefliger Säure.
Imprägnirungsanstalten.
Phosphorfabriken.
Raffinerien für Rohpetroleum.
Schwefelkohlenstofffabriken.
(Nebenbetriebe: Maschinenfabriken und Reparaturfabriken mit Motorenbetrieb.)

Gefahrenklasse H (mit 80 Beitragseinheiten).

Collodiumwollefabriken.
Herstellung von Zündschnüren.
Patronenhülsenfabriken mit Füllung.
(Nebenbetriebe: Steinsalzbergwerke.)

Gefahrenklasse I (mit 90 Beitragseinheiten).

Herstellung von Zündhütchen mit Füllung.
Signal-Petardenfabriken.
(Nebenbetriebe: Sägemühlen aller Art.)

Gefahrenklasse K (mit 100 Beitragseinheiten).

Fabrikation von Feuerwerkskörpern.
Fabrikation von nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen (Dynamit, Roburit u. dgl.).
Fabrikation von Explosivstoffen, anderweitig nicht genannt.
Herstellung von elektrischen Zündern.
Herstellung von sprengkräftigen Zündungen.
Knallquecksilberfabriken.
Pulverfabriken.
(Nebenbetriebe: Steinbrüche.)

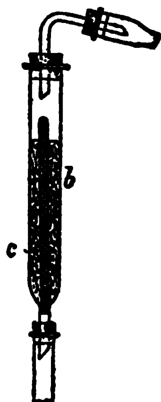
IV. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

Alkohole.

Zur Herstellung von absolutem Alkohol setzt J. Habermann [1]) auf den Destillirkolben ein etwa 50 Centim. langes und 5 Centim. weites Glasrohr *b* (Fig. 192), in dessen untere Verengerung das eine offene Ende eines Eisendrahtnetzcylinders *c* federnd so eingeschoben wird, dass der letztere in seiner ganzen Länge den Raum um die Achse des Cylinders *b* einnimmt. Das obere Ende des Drahtcylinders ist durch Zusammenbiegen geschlossen. Man füllt so viel nussgrosse Stücke von gebranntem Kalk in das Rohr *b*, dass das obere Ende des Drahtcylinders noch 2 bis 3 Centim. über die Kalkbeschickung hinausragt. Je 1 Grm. Kalk entwässert 4 Kubikcentim. 95proc. Alkohol. Man bringt den Alkohol auf dem Wasserbade so zum Sieden, dass in den ersten 2 Stunden nur ein kleiner Theil in die Vorlage überdestillirt. Nach dieser Zeit ist es zweckmässig, wenn auch nicht immer nothwendig, die Vorlage durch eine völlig trockene zu ersetzen, worauf man rascher destilliren kann. Wird der Kalk während der Destillation sehr weich, fast breiig, so muss man die Destillation unterbrechen und die Kalkröhre durch eine frisch beschickte ersetzen.

Fig. 192.



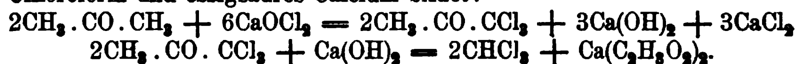
Die Bestimmung von Aceton in Methylalkohol nach dem Verfahren von Krainer ist nach E. Hintz [2]) nur genau, wenn der Acetongehalt nicht mehr als 1 bis 1,5 Proc. beträgt. Bei höheren Gehalten muss der Holzgeist entsprechend verdünnt werden. Es ist bei

1) Verhandl. d. naturf. Vereins Brünn; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 450.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 182.

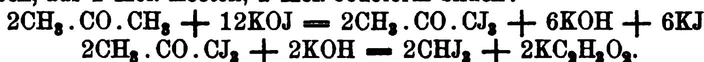
genauen Bestimmungen stets zu empfehlen, mit den zur Verwendung kommenden Reagentien ohne Zufügen von dem zu untersuchenden Methylalkohol gleichzeitig einen blinden Versuch auszuführen und die sich hierbei ergebende kleine Menge (etwa 2 Milligrm.) von Jodoform und Jodsalzen bei der Berechnung des Acetons in Abzug zu bringen. — Bei der Acetonbestimmung in Rohholzgeisten kommt es nicht selten vor, dass dem sich ergebenden Jodoform theerige Stoffe beigemengt sind. In solchen Fällen empfiehlt es sich, durch einen Parallelversuch, bei welchem man einfach die Jodlösung weglässt, die Menge der theerigen Substanz zu bestimmen und diese als Correctur in Abzug zu bringen. Die Nothwendigkeit einer Verdünnung kommt natürlich in noch viel höherem Grade bei der Untersuchung von Acetonen in Betracht, und sind hier dieselben Regeln einzuhalten.

Bestimmung von Aceton in Methylalkohol. Wie J. Messinger[1]) bemerkt, entstehen nach Orndorff und Jessel (Am. Chem. J. 1880 S. 363) bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton Chloroform, Calciumhydroxyd, Chlorcalcium und Calciumacetat. Es bildet sich zuerst Trichloraceton, welches dann mit Calciumhydroxyd Chloroform und essigsaures Calcium bildet:



$$2CH_3.CO.CH_3 + 6CaOCl_2 = 2CH_3.CO.CCl_3 + 3Ca(OH)_2 + 3CaCl_2$$
$$2CH_3.CO.CCl_3 + Ca(OH)_2 = 2CHCl_3 + Ca(C_2H_3O_2)_2.$$

Bei der Zersetzung des Acetons mit Jod in alkalischer Lösung wirkt das unterjodigsaure Kalium ebenfalls in der Weise, dass 12 Mol. desselben, aus 2 Mol. Aceton, 2 Mol. Jodoform bilden:



$$2CH_3.CO.CH_3 + 12KOJ = 2CH_3.CO.CJ_3 + 6KOH + 6KJ$$
$$2CH_3.CO.CJ_3 + 2KOH = 2CHJ_3 + 2KC_2H_3O_2.$$

Das überschüssige Jod befindet sich als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium in Lösung:



$$J_2 + 2KOH = KOJ + KJ + H_2O.$$

Gibt man nun eine bestimmte Menge Jod in die alkalische Lösung des zu untersuchenden Methylalkohols, so werden 12 Mol. unterjodigsaures Kalium 2 Mol. Aceton zersetzen, demgemäss 3 Mol. Jod für 1 Mol. Aceton nöthig sein. Säuert man nach vollkommener Zersetzung des Acetons das zu untersuchende Gemisch an, so wird das überschüssige Jod, welches als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium sich befindet, in Freiheit gesetzt:



$$KOJ + KJ + 2HCl = J_2 + 2KCl + H_2O.$$

Das freigewordene Jod kann nun mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titrirt werden. Aus der Differenz erfährt man die zur Jodoformbildung nöthige Menge Jod, bez. die im Alkohol enthaltene Menge Aceton. Zur Ausführung der Analyse sind nöthig:

$^1/_5$ norm. Jodlösung.
$^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfut.
Salzsäure vom spec. Gew. 1,025.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3366.

Kalilauge (56 Grm. Kaliumhydroxyd gelöst in 1 Liter Wasser).
Eine Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel, von 250 Kubikcentim. Inhalt.
Eine in Hundertel oder in Zehntel eingetheilte 1-Kubikcentim.-Pipette.
Stärkelösung.

Da das käufliche Kaliumhydrat fast stets Nitrite enthält, müssen vor Beginn der Analyse 20 Kubikcentim. der Kalilauge (56 Grm. Kaliumhydroxyd im Liter) mit 1 bis 2 Decigrm. Jodkalium versetzt werden; nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird das freigewordene Jod unter Zugabe von Stärkelösung mit $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfat titrirt. Die verbrauchte Menge wird von der bei der Analyse angewandten Anzahl Kubikcentimeter Natriumsulfat in Abzug gebracht. Man bringt 20 Kubikcentim. oder bei Methylalkoholen von höherem Acetongehalt 30 Kubikcentim. Kalilauge und 1 bis 2 Kubikcentim. des zu untersuchenden Methylalkohols in die Stöpselflasche und schüttelt tüchtig um. Hernach lässt man aus einer Bürette eine bestimmte Menge Jod (20 bis 30 Kubikcentim.) hinzutropfen und schüttelt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Minute, bis die Lösung klar erscheint, dann säuert man mit Salzsäure (1,025) an, lässt $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titrirt mit Jodlösung zurück.

1 Mol. Aceton (58) braucht 3 Mol. Jod (762), um 1 Mol. Jodoform zu bilden:

$$762:58 = m:y$$

m = gefundene Menge Jod

y = entsprechende Menge Aceton

$$y = m.58:762 = 0{,}07612.$$

Sind bei der Analyse n Kubikcentim. Methylalkohol angewandt worden, dann enthalten 100 Kubikcentim. Methylalkohol χ Grm. Aceton:

$$n:m.0{,}07612 = 100:\chi$$

$$\chi = \frac{m}{n}.7{,}612.$$

Da gewöhnlich n = 1 ist, findet man das Gewicht Aceton in 100 Kubikcentim. Alkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7,612 multiplicirt:

$$\chi_{,} = m.7{,}612.$$

Bei Anwendung von $^1/_5$ norm. Jodlösung enthält 1 Kubikcentim. Lösung 0,0254 Grm. Jod, wir können demgemäss $\chi_{,,}$ für 1 Kubikcentim. Jodlösung berechnen:

$$\chi_{,,} = 0{,}0254 \times 7{,}612 = 0{,}1933448 \text{ Aceton,}$$

$\chi_{,,}$ ist gleich der Gewichtsmenge Aceton in 100 Kubikcentim. Methylalkohol, die 1 Kubikcentim. einer $^1/_5$ norm. Jodlösung zu zersetzen im Stande ist, falls 1 Kubikcentim. Methylalkohol zur Analyse verwendet wurde. Sind r Kubikcentim. Jod verbraucht worden, dann ist:

$$\chi = \frac{r.\chi_{,,}}{n}.$$

Zur Reinigung von Methylalkohol versetzt E. Huber[1]) das gebildete Methyloxalat mit trocknem Kaliumcarbonat, dann mit Aetzkalk in Stücken, worauf von selbst die Destillation beginnt. Der abdestillirte Methylalkohol wird über einige Krystalle Kaliumpermanganat rectificirt.

Bei Nachweisung von Methylalkohol in Branntwein nach den Verfahren von Cazeneuve und Cotton mit Kalium-

---

1) Amer. Journ. Pharm. 1888 S. 129.

permanganat muss man nach J. Habermann [1]) sowohl Zucker als auch ätherische Oele abscheiden. Zu letzterem Zweck wird der Branntwein zweimal mit etwas Olivenöl ausgeschüttelt und durch ein nasses Filter abfiltrirt. Ist kein Zucker vorhanden, so kann das Filtrat sofort geprüft werden, sonst ist es erst von dem Zucker abzudestilliren.

Zur Reinigung von Chloroform wird dasselbe nach H. Werner [2]) mit Wasser gewaschen, mit der erforderlichen Menge Alkohol versetzt, etwas Chlorcalcium zugegeben, davon abgegossen und dann rectificirt.

Reinstes Chloroform soll nach M. C. Traub [3]) folgenden Anforderungen genügen: 1. Es darf, selbst in grösserer Menge (100 Kubikcentim.) verdunstet, keinen Rückstand hinterlassen. — 2. Das Chloroform soll vollständig säurefrei sein. Um dies festzustellen, werden in einen mit Glasstopfen verschliessbaren Cylinder von 50 Kubikcentim. Inhalt zunächst 25 Kubikcentimeter Alkohol gegeben und 10 Tropfen einer neutralen, gereinigten, spirituösen Lackmuslösung zugesetzt, dann wird so viel Chloroform zugefüllt, dass nach dem Aufsetzen des Stopfens das Gefäss keine Luft mehr enthält, tüchtig umgeschüttelt und vor Licht geschützt bei Seite gestellt; nach 24 Stunden darf keine Veränderung der Farbe stattgefunden haben. — 3. Das Chloroform soll indifferent gegen concentrirte Schwefelsäure sein. Diese Probe wird das Chloroform nur dann gut bestehen, wenn es in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, da nicht unbedeutende Mengen der im Korke enthaltenen organischen Verbindungen mit der Zeit vom Chloroform gelöst werden. — 4. Das Chloroform darf die Jodzinkstärkelösung nicht bläuen. — 5. Dasselbe soll eine wässrige Ausschüttelung liefern, welche beim Schichten mit Silberlösung keine Veränderung erleidet. — 6. Das aus einer Mischung von Chloroform, verdünnter Schwefelsäure und Zink entwickelte Wasserstoffgas darf mit Silbernitratlösung (1 : 2) befeuchtetes Filtrirpapier nicht verändern.

Chloroformprüfung. Aldehydhaltiges Chloroform wird nach L. Scholvien [4]) auf Aetzkali gegossen gelb, das Kali braun gefärbt. Es wurden nun 1,5 Kilogrm. Chloroform mit trocknem Ammoniak gesättigt und bei Seite gestellt. Nach einigen Tagen war eine Ausscheidung von Aldehyd-Ammoniak, einige Kryställchen am oberen Rande der Flüssigkeit ausgenommen, nicht zu bemerken. Das ammoniakhaltige Chloroform wurde nun mit Wasser ausgeschüttelt, aus letzterem mit Hülfe eines durchgesaugten Luftstromes unter schwachem Erwärmen das Chloroform entfernt und die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat besass einen kräftigen, an eine Mischung von Aldehyd und Paraldehyd erinnernden Geruch. Die Aldehydreactionen, in diesem Falle

1) Verhandl. des naturf. Vereins Brünn 1888.
2) Archiv der Pharm. 226 S. 267.
3) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1888 S. 89.
4) Pharm. Ztg. 1887 S. 687; 1888 S. 28.

auch die durch Anwesenheit von Chloroform nicht beeinflusste Reduction ammoniakalischer Silberlösung, wurden sehr schön erhalten. Da auch die späteren Antheile des Destillats durch entfärbte Fuchsinlösung noch sehr deutliche Lösung erfuhren, so darf wohl angenommen werden, dass in der That der schwerflüchtige Paraldehyd, vielleicht neben Aldehyd, vorlag. — Geringe Spuren Aldehyd scheinen häufiger vorzukommen und ihr Dasein dem geringen Alkoholzusatz zu verdanken. Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass Aldehyd, wenn auch nur in sehr geringer Menge, fast steter Begleiter des Alkohols ist. Ist aber in einem Chloroform Aldehyd vorhanden, so muss sich beim Schütteln desselben mit lufthaltigem Wasser durch allmähliche Oxydation des Aldehyds nach und nach Essigsäure bilden (Aceton würde durch Oxydation Essigsäure und Ameisensäure liefern). In der That lässt sich der Einfluss des Aldehyds in diesem Sinne beweisen. Wurden der durch Alkali und Phenolphtaleïn dauernd roth gefärbten Mischung von Chloroform und Wasser einige Tropfen eines neutralen Aldehyds zugesetzt, so verschwand nach und nach die Färbung, wie angenommen werden kann infolge von Essigsäurebildung. Auch auf Cochenille kann man eine Einwirkung der entstehenden Säuren beobachten. Kohlensäurehaltiges Chloroform reagirt ebenfalls schwach sauer.

Nach G. Vulpius[1]) sollte man verlangen, dass 10 Kubikcentim. Chloroform 2 Kubikcentim. Wasser, welche durch Zusatz von 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung und 1 Tropfen Zehntelnormalkalilauge roth gefärbt sind, auch beim öfteren Schütteln in einem nahezu von der Mischung gefüllten Glasstöpselglase innerhalb 24 Stunden nicht entfärben, und dass die seitherige Prüfung mit Schwefelsäure, wie sie von der Pharmakopöe vorgeschrieben wird, auch innerhalb eines Tages keine merkliche Gelbfärbung der Säure ergebe.

C. Schwarz[2]) hält die Phenolphtaleïnprobe für Chloroform für entbehrlich. Einwürfe von C. Schacht[3]) werden zurückgewiesen.

Bei der Chloroformprüfung mit Phenolphtaleïn wirken nach E. Ritsert[4]) besonders Kohlensäure und Aldehyde ein, welche die Verwendung des Chloroforms in keiner Weise beeinträchtigen. Der Umstand, dass Chloroformsorten mit grossem Alkoholgehalt mehr Phenolphtaleïnkaliumlösung entfärben als minder stark mit Alkohol versetzte Sorten, legt den Gedanken nahe, dass der entfärbende Stoff eben aus dem zugesetzten Alkohol stammt. Nun geschieht aber der Alkoholzusatz, um gerade die Haltbarkeit des Chloroforms zu erhöhen, also kann man doch einen aus diesem Zusatz stammenden Stoff, entstehend aus der Einwirkung von Chloroform auf Alkohol, nicht als Verunreinigung, namentlich nicht als schädliche Verunreinigung ansehen. Vielleicht wird eben

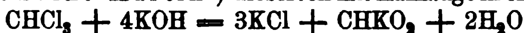
1) Archiv der Pharm. 225 S. 998.
2) Pharm. Ztg. 1888 S. 434, 665 u. 691.
3) Apotheker-Ztg. 1888 Nr. 87 u. 91.
4) Pharm. Ztg. 1888 S. 412.

durch die Umbildung des Alkohols in Aldehyd oder Aether eine Zersetzung des Chloroforms selbst verhütet. Es ist somit von der Phenolphtaleïnprobe bei Prüfung des Chloroforms abzusehen nicht deswegen, weil Chloroform selbst bei tagelanger Einwirkung Phenolphtaleïnkaliumlösung entfärbt — diese Einwirkung könnte durch Umänderung der Probe in eine titrimetrische vermieden werden — sondern es ist darum davon abzusehen, weil Kohlensäure und Aldehyde, welche die sofortige Entfärbung der Phenolphtaleïnkaliumlösung bedingen, erwiesenermaassen keinen nachtheiligen Einfluss auf den Verlauf der Narkose ausüben.

Freies Chlor in Chloroform lässt sich nach Th. Salzer[1]) durch Jodzinkstärkelösung viel besser nachweisen, als durch Silbernitrat. Er glaubt aber, dass sich bei der Chloroformzersetzung andere Stoffe bilden, welche Jod aus Jodkalium oder Jodzink abscheiden können, und vielleicht die Ursache der unangenehmen Nebenwirkung mancher Chloroformnarkosen gewesen sind.

Nachweis von Chloral und Chloroform in Flüssigkeiten. Erhitzt man nach C. Schwarz[2]) eine Resorcinlösung mit Chloralhydrat oder Chloroform bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge bis zum Sieden, so wird selbst bei den geringsten Spuren von Chloralhydrat oder Chloroform ein rother Farbstoff gebildet, welcher auf Säurezufuhr verschwindet, durch Hinzufügen von überschüssigem Alkali aber wieder hervorgerufen werden kann. Erhitzt man dagegen Chloralhydrat oder Chloroform mit überschüssigem Resorcin und nur wenig Natronlauge bis zum kräftigen Sieden, so entsteht eine gelbrothe Flüssigkeit, welche auch bei der grössten Verdünnung eine prachtvoll gelbgrüne Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade zeigt. Die Reaction ist sehr empfindlich.

Zur Bestimmung von Chloroform in Luftgemischen erwärmt L. de Saint-Martin[3]) dieselben mit Kalilauge in einer Flasche:



$$CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + CHKO_2 + 2H_2O$$

und titrirt das Chlor des Chlorkaliums.

Methylenchlorid. Nach B. Fischer[4]) ist von den Handelssorten keins völlig frei von Chloroform. Bei der Untersuchung des Methylenchlorides ist zu bestimmen: das Verhalten gegen Schwefelsäure, gegen Silbernitrat, gegen Jodzinkstärkelösung, ferner spec. Gewicht und Siedetemperatur vor und nach dem Ausschütteln mit dem doppelten Volumen destillirten Wassers, woran sich selbstverständlich eine Entwässerung durch Chlorcalcium anzuschliessen hätte.

Jodoform muss mit 10 Th. Wasser nach A. Kremel[5]) ein farbloses Filtrat geben, welches durch Silbernitrat oder Baryumnitrat nicht getrübt wird.

1) Pharm. Ztg. 1888 S. 297.
2) Pharm. Ztg. 1888 S. 419.
3) Compt. rend. 106 S. 492.
4) Pharm. Ztg. 1888 S. 197.
5) Pharm. Post 1888 S. 213.

Die **Bestimmung des Jodoforms** geschieht nach M. Greshoff[1]) entsprechend der Reaction:



$$CHJ_3 + 3AgNO_3 + H_2O = 3AgJ + 3HNO_3 + CO.$$

Sehr **reiner Aether** (I) und zwei Handelssorten (II und III) wurden von B. Fischer[2]) untersucht:

	I	II	III
Spec. Gew. bei 15°	0,720	0,720	0,728
Reaction	neutral	fast neutral	sauer
Festes Kalihydrat	nach 3 Tagen noch indifferent	nach 6 Stunden gelbe harzige Abscheidung	nach 6 Stunden harzige Abscheidung u. wässrige Tropfen
Kaliumjodidlösung 10proc.	bis 2 Stunden indifferent	nach $^1/_2$ Minute Gelbfärbung	nach 1 Minute Gelbfärbung
Schwefelsäure conc.	indifferent	schwache Färbung	deutliche Färbung
Ferricyankalium Eisenchlorid	bis 15 Minuten indifferent	innerhalb 15 Minuten Blaufärbung	
Chromsäurelösung 1 : 250	keine Blaufärbung		
Fuchsin-schweflige Säure	indifferent	sofort Rothfärbung	sofort intensive Rothfärbung
Thümmel's Reagens	nach 3 Stunden unverändert	nach 15 Minuten starker weisser Niederschlag	
Kaliumpermanganat	nach $^1/_2$ Stunde deutliche Reduction	Reduction beginnt sofort	
Brucin-Schwefelsäure	farblos	deutlich roth	stark roth
Jodoform 1 : 100 Aether	bis $^1/_2$ Stunde schwefelgelb	nach wenigen Minuten Jodausscheidung	sofort Jodausscheidung

Die **Kalihydratprobe** wurde in der Weise angestellt, dass 30 Kubikcentim. Aether mit einem etwa 5 Grm. wiegenden Stücke festen

1) Nieuw. Tijdschr. Pharm. Nederl. 1888 S. 349.
2) Pharm. Ztg. 1888 S. 265.

Kalihydrates unter öfterem Umschütteln im Dunkeln bei Seite gestellt wurden. Diese Reaction sei als eine der schärfsten und einfachsten auf Gegenwart von Wasser und Aldehyden der Pharmacopöekommission nachdrücklichst empfohlen. — Zur Kaliumjodidprobe wurde eine mit ausgekochtem destillirten Wasser bereitete 10proc. Lösung angewendet. Eigenthümlicher Weise färbte sich das sonst reinere Muster II zuerst, anscheinend, weil dieser Aether durch einen mit Pergamentpapier geschützten Kork verschlossen war, da auch Pergamentpapier Jodkalium zu zerlegen vermag. — Zur Schwefelsäureprobe wurden zu 5 Kubikcentim. Aether tropfenweise 5 Kubikcentim. Schwefelsäure zugefügt. Ihr Werth ist noch zweifelhaft, da die Einwirkung beider Stoffe auf einander noch zu wenig studirt ist. — Die Ferrocyankali-Ferrichloridprobe (5 Kubikcentim. Aether, 5 Kubikcentim. Alkohol und 5 Tropfen des Reagens) ist mit grosser Vorsicht anzustellen. Der Aether Nr. I hielt sie erst, als ein absolut reiner Alkohol zum Verdünnen benutzt wurde. — Die Chromsäurereaction, gegen einen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd gerichtet, scheint für die kleinen Mengen H_2O_2, wie sie im Aether gewöhnlich vorkommen, zu wenig scharf zu sein. — Zur Fuchsinprobe wurden 5 Kubikcentim. des Reagens mit 20 Kubikcentim. Aether geschüttelt. Sie zeigte den Aldehydgehalt prompt an, scheint aber entbehrlich, da wir im Kalihydrat ein einfacheres, ebenso scharfes Reagens besitzen. — Thümmel's Probe scheint dagegen durchaus empfehlenswerth, obgleich man gegen sie einwenden könnte, dass die Verunreinigungen, welche sie anzeigen soll, noch nicht recht bekannt sind. — Gegen die Permanganatprobe ist einzuwenden, dass das Kaliumpermanganat auch auf reinen Aether einwirkt, so dass man wieder in die unangenehme Lage kommt, nicht entscheiden zu können, ob eine Reduction durch den Aether selbst oder durch eine Verunreinigung desselben bedingt wird. — Zur Brucinprobe wird auf 5 Kubikcentim. einer farblosen Lösung von 1 Brucinsulfat in 100 conc. reiner Schwefelsäure vorsichtig 1 Kubikcentim. des zu prüfenden Aethers geschichtet. Eine sich bald oder nach einiger Zeit einstellende Rothfärbung zeigt die Gegenwart oxydirender Stoffe (Wasserstoffsuperoxyd, Ozon?) an. Eine Gegenprobe mit reinem Aether, dem 0,01 Proc. Wasserstoffsuperoxyd zugefügt war, zeigte die grosse Schärfe der Reaction.

Herstellung von Mercaptolen. Von Baumann ist (Ber. 13 S. 884; 19 S. 2815) die Darstellung der Mercaptole durch Condensation von Mercaptanen (Alkylsulfhydraten) und Ketonen beschrieben worden; derselbe hat diese Mercaptole durch Oxydation in die Disulfone übergeführt, und Kast hat dann durch physiologische Versuche die Vorzüglichkeit der letzteren als schlaferzeugende Mittel nachgewiesen. — Diese unter dem Namen „Sulfonal“ in den Handel gebrachten Produkte lassen sich nun nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (D. R. P. Nr. 46 333) vermöge des bei der Darstellung des Mercaptans auftretenden unangenehmen Geruches nur mit grösster

Schwierigkeit bereiten und führte diese Darstellung bisher zu grossen Unzuträglichkeiten. — Es hat sich nun gezeigt, dass sich die Mercaptole sehr leicht und glatt unter Vermeidung der Darstellung und Isolirung der Mercaptane dann bilden lassen, wenn man die von Bunte (Ber. 7 S. 646) beschriebenen alkyl-unterschwefligsauren Salze in Gegenwart von Aceton mit Salzsäure behandelt. Es bilden sich durch Spaltung der alkyl-unterschwefligsauren Salze saure, schwefelsaure Salze und Alkylsulfhydrat (Mercaptane), welche bei ihrer Entstehung sofort durch das vorhandene Aceton zu dem weniger stark und unangenehm riechenden Mercaptol condensirt werden. — Zur Darstellung des Methylmercaptols des Acetons werden 26 Kilogrm. methyl-unterschwefligsaures Natron, dargestellt durch Einwirkung von Methylchlorid oder -bromid auf eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit 5 Kilogrm. Aceton und etwa 50 Kilogrm. alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach mehrstündigem Stehen oder mässigem Erhitzen in einem geschlossenen Kessel ist die Condensation vollendet und etwa 70 Proc. der theoretischen Menge an ganz reinem Mercaptol gebildet worden. Zu der alkoholischen Lösung setzt man so lange Wasser hinzu, bis alles Mercaptol als Oel ausgefallen ist, und verwendet das durch Abscheidung gewonnene Produkt sofort zur Darstellung des Sulfonals, indem man es mit übermangansaurem Kali oxydirt. — Wird in obigem Beispiel das methylunterschwefligsaure Natron durch die äquivalente Menge äthylunterschwefligsaures Natron ersetzt, so gelangt man bei Einhaltung der übrigen Bedingungen zu dem Aethylmercaptol des Acetons. — Wichtig ist die Umgehung der wegen des unangenehmen Geruches mit so grossen Schwierigkeiten verbundenen Darstellung des Mercaptans, indem hier ohne Isolirung desselben sofort das weniger unangenehm riechende Mercaptol gebildet und, da die auf diese Weise erzielten Ausbeuten sehr gross sind, dasselbe dazu noch sehr billig erzeugt wird.

Organische Säuren.

Zur Herstellung von Essigsäure durch trockene Destillation will R. Weiss in Zossen (D. R. P. Nr. 43 979) Holz oder Torf in einer erwärmten Retorte direkt durch heisses Kohlenoxyd, Wassergas o. dgl. erhitzen.

Die trockene Destillation des Fichtenholzes in Amerika beschreibt S. Clark[1]). Pinus palustris bildet ausgedehnte Waldungen, welche sich von Virginien durch Carolina und Georgia nach Florida erstrecken und von dort bis nach Texas reichen. — Zur Destillation dienen 1,5 bis 10 Meter lange und 1 bis 2 Meter weite Retorten. Dieselben sind aus Schmiedeeisen- oder Stahlplatten von 0,6 bis 1 Centim. Stärke verfertigt, und zwar sind die dickeren Platten an den Stellen angebracht, wo die Retorten die grösste Hitze auszuhalten haben. Ein

1) School of Mines 9 S. 162.

eisernes heberförmiges Rohr verbindet die Retorte mit dem Verdichter, einem in Zickzackform gebogenen kupfernen Rohre. Bei der Leichtflüssigkeit der verdichteten Stoffe und der auflösenden Eigenschaften derselben ist ein Verstopfen des Kühlrohres nicht zu befürchten. Bei der Destillation härterer Hölzer, welche zähflüssigen Theer liefern, wendet man eiserne Kühler an, welche leicht auseinander zu nehmen und zu reinigen sind. Die gasförmigen Stoffe entweichen aus der Kühlröhre, während die flüssigen in Gefässe überfliessen. Man hat deren zwei und fängt die leicht flüchtigen Oele und die höher siedenden gesondert auf; das Wasser fliesst ab. Der zweite Behälter ist aus Mauerwerk oder Eisen, welche Stoffe der Essigsäure am besten Widerstand leisten. Mit Bleiplatten ausgefütterte Holzgefässe sind ganz unbrauchbar, da die Platten in kurzer Zeit durchgefressen sind. — Man beschickt die Retorte mit dem harzreichsten Fichtenholz. Nachdem $2^3/_4$ bis $3^3/_4$ Stunden erhitzt ist, beginnen die ersten Destillate überzufliessen, bei 175 bis 235°, je nach dem Holze und der Wärmeregulirung. Das Wasser hat zu Anfang eine grüne Farbe, enthält etwas aufgelöstes Kupfer und ein spec. Gewicht von 1,0075 bis 1,010. Bald darauf fliesst es klar aus dem Kühlrohr mit einem spec. Gew. von 1,000 und enthält während der ersten Stunden der Destillation nur unbedeutende Mengen Essigsäure. Die leichten Oele, welche das Wasser von Anfang an begleiten und deren Menge mit dem Fortschreiten der Destillation zunimmt, haben ein spec. Gew. von 0,87 bis 0,88 und eine tiefrothe Farbe, welche in grösseren Schichten schwarz erscheint. Die Hitze in der Retorte soll in den ersten 12 bis 15 Stunden 288° nicht übersteigen. Das spec. Gewicht der leichten Oele nimmt allmählich zu, da kreosotartige Stoffe in dieselben eintreten. Sobald das Wasser beträchtliche Mengen Essigsäure enthält, und eine genügende Menge der leichten Oele gewonnen ist, erhöht man die Temperatur auf 315°. Das spec. Gewicht der Oele beträgt nun bis 0,98, der Haupttheil der Essigsäure geht über, und das Gewicht der wässerigen Säure beträgt 7 bis 8° Tw. Bei 400° ist das spec. Gewicht des Oeles und der Säure gleich, und bei 450° hört man mit Erhitzen auf. — Der Retortenrückstand hat folgende Zusammensetzung:

Wasser	3,41
Asche	0,54
Kohlenstoff	63,80
Flüchtige Stoffe	32,24

Die Gase, welche sich bei der Destillation bilden, werden aus dem Verdichter weggesogen, gelangen in einen Scrubber, werden hier von den mitgerissenen Theertheilchen befreit und schliesslich in einem Gasometer gesammelt. Das Gas dient zum Heizen der Retorten u. dgl. — Zwischen 2 Erhitzungen sind 8 bis 9 Stunden zum Abkühlen der Retorte, zum Leeren und Wiederfüllen derselben nothwendig. 16 Destillationen von je $1^1/_8$ Klafter oder 2075 Kilogrm. Holz lieferten im Mittel:

Leichte Oele Spec. Gew. 0,875 bis 0,950	Kienöl 0,950 bis 1,040	Essigsäure 1,020 = 4° Tw.	Holzkohle
52 Liter	278 Liter	700 Liter	686 Kilogrm.

Die folgende Tabelle enthält die übergehenden flüssigen Stoffe in 6 Theile nach dem spec. Gewicht gesondert:

	Oel		Säure	
	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
1. Theil	2,68	0,885	14,56	1,000
2. „	2,68	0,910	11,49	1,0075
3. „	5,55	0,990	12,26	1,025
4. „	5,93	1,010	11,11	1,030
5. „	6,13	1,0165	11,11	1,025
6. „	9,19	1,025	7,28	1,020
	32,16		67,81	

Von den Hauptprodukten bildet die Säure, spec. Gew. 1,020, 34,37 Proc., das Oel 15,94, die Holzkohle 33,04 und das Gas 16,64 Proc.

Zur Werthbestimmung des rohen essigsauren Natriums destillirt G. Neumann[1]) mit Phosphorsäure und titrirt das Destillat mit Phenolphtaleïn.

Zur Reinigung von Essigsäure wird nach J. E. Johnson-Johnson (Engl. P. 1887 Nr. 13 336) die rohe Essigsäure, wie sie aus essigsaurem Kalk erhalten wird, durch Oxydation mit Chromsäure, oder mit Chromat und Schwefelsäure gereinigt. Um reine Essigsäure zu erhalten, wird destillirt, wobei man die ersten und letzten Antheile des Destillats besonders auffängt und das Uebrige nochmals mit einer kleinen Menge Soda destillirt. Um Eisessig herzustellen, werden die stärksten Antheile des Destillates wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Die zur Verwendung kommenden Gefässe sind mit dünnen Scharmottefliesen ausgelegt, welche durch einen Kitt aus Wasserglaslösung und Kieselsäure befestigt und überzogen werden.

Essigsäure wird nach Malsol[2]) zuweilen zur Erhöhung des spec. Gew. mit Glykose versetzt.

Quantitative Bestimmung des Essigs in Mineralsäuren. Ist nach A. Hilger[3]) in einem Essig mit Hilfe von Methylviolett die Gegenwart von freier Schwefelsäure oder auch Salzsäure nachgewiesen, und ist die quantitative Bestimmung dieser freien Mine-

1) Journ. f. prakt. Chemie 38 S. 91; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. *25.
2) Journ. de pharm. et de chim. 17 S. 248.
3) Archiv der Hygiene 1888 S. 448.

ralsäuren beabsichtigt, so werden 20 Kubikcentim. des fraglichen Essigs mittels der Tüpfelprobe mit Normalkali vollkommen neutralisirt, die neutrale Flüssigkeit wird bis auf den 10. Theil eingedampft, mit einigen Tropfen der Methylviolettlösung versetzt, bis auf etwa 3 bis 4 Kubikcentim. mit Wasser verdünnt und heiss mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergange versetzt. Die verbrauchte Normalschwefelsäure wird vom verbrauchten Normalkali abgezogen, der bleibende Rest an Normalkali auf die vorhandene Mineralsäure berechnet. Es kann auch in der Siedhitze am besten in einer Porzellanschale gearbeitet werden.

Zur Herstellung von Calcium- bez. Kaliumtartrat wird nach Th. Gladysz (D. R. P. Nr. 42485) der Rohstoff gröblich zerstossen, bei 170 bis 190° getrocknet, dann ausgelaugt mit einer wässrigen Schwefligsäure. Die Laugebehälter werden in ähnlicher Weise verbunden als die Diffusionsgefässe der Zuckerfabriken. Die Lösung wird in der früher (J. 1886. 432) angegebenen Weise verarbeitet.

Zur Bestimmung der Weinsäure empfiehlt N. v. Lorenz[1]) eine Abänderung des Goldenberg'schen Verfahrens.

Nach F. Gantter[2]) werden zur Bestimmung der Gesammtweinsäure in Rohweinsteinen, Hefen und rohem weinsaurem Kalk 10 Grm. der Probe mit 60 bis 80 Kubikcentim. der Lösung von kohlensaurem Kali (100 Grm. K_2CO_3 im Liter) in einem Erlenmeyer'schen Kolben $1^1/_2$ Stunden im Wasserbad digerirt und dann 15 Minuten auf freiem Feuer gekocht, der Inhalt in einen 200-Kubikcentim.-Kolben gebracht und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt und vom Filtrat werden 100 Kubikcentim. = 5 Grm. der abgewogenen Probe in einer Schale auf 10 bis 20 Kubikcentim. eingedampft, durch vorsichtigen Zusatz von 5 Kubikcentim. Eisessig unter Umrühren zersetzt und dann wird die Schale 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. In die Schale werden dann 100 Kubikcentim. Alkohol (90proc.) unter fortwährendem Umrühren gebracht, der entstandene Niederschlag von saurem weinsaurem Kali durch dreimaligen Zusatz der gleichen Menge Alkohol und Abgiessen in der Schale selbst ausgewaschen, mit 90proc. Alkohol auf ein Filter gespritzt und hier noch so lange nachgewaschen, bis 10 Kubikcentim. des Filtrates nach Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser nur 1 Tropfen Normallauge zur Neutralisation brauchen. Hierauf wird das Filter mit einem spitzen Glasstab durchstochen und der Niederschlag mit siedendem Wasser in ein Becherglas gespritzt und darin mit Normallauge titrirt. 1 Kubikcentim. der letzteren entspricht 3 Proc. Weinsäure, da die Lösung 5 Grm. Substanz entspricht. — Von Hefe-

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 8; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 82.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888; Sonderabdr.

rückständen, Gyps, Pressrückständen mit 0,5 bis 2 Proc. Weinsäuregehalt werden 30 Grm. lufttrockene Substanz in einer Schale zuerst mit so viel Wasser aufgekocht, dass eine dünne Flüssigkeit entsteht, dann wird nach Zusatz von 50 Kubikcentim. kohlensaurem Kali $^1/_2$ Stunde auf freiem Feuer gekocht und der Inhalt der Schale in einem hohen getheilten Cylinder auf 1 Liter gebracht und hierin 10 bis 12 Stunden absitzen gelassen. Nach dieser Zeit wird die Hälfte der klaren Flüssigkeit unter Berücksichtigung des Volumens des Niederschlags abgehoben, eingedampft und weiter wie oben behandelt. 1 Kubikcentim. Normallauge entspricht dann 1 Proc. Weinsäure, da 15 Grm. Substanz in Lösung sind.

Die Polarisation verschiedener Tartratlösungen bestimmte J. H. Long[1]).

Glycerin.

Glycerinverfälschung. J. Révol[2]) untersuchte eine Glycerinprobe mit neutraler Reaction und 1,25 spec. Gew. Sie bestand aus 44 Th. Glycerin und 56 Th. einer 15,77proc. wässerigen Chlormagnesiumlösung.

Bestimmung des Glycerins. Während Fox und Wanklyn zur Bestimmung von Glycerin die Zersetzung desselben durch Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung in Oxalsäure, Kohlensäure und in Wasser verwenden, benutzt V. Planchon[3]) die vollständige Oxydation des Glycerins in Kohlensäure und in Wasser, entsprechend der Formel:



$$C_3H_8O_3 + 7O = 3CO_2 + 4H_2O.$$

100 Kubikcentim. der wässerigen Lösung, etwa 0,5 Grm. Glycerin enthaltend, 4,2 Grm. zerriebenes Kaliumpermanganat und 100 Kubikcentim. Wasser mit 15 Grm. Schwefelsäure werden gemischt. In der Kälte ist keine Einwirkung zu bemerken. Man erhitzt die Mischung. Die Zersetzung des Glycerins und die Entwickelung von Kohlensäure beginnt bei 40°. Bei wenig höherer Temperatur wird diese stärker und gleichmässig. Sobald die Lösung zu kochen beginnt, ist die Zersetzung beendigt und die Gesammtmenge der Kohlensäure ausgetrieben. Diese wird am zweckmässigsten durch Natronkalk aufgefangen, nachdem die Wasserdämpfe vorher unschädlich gemacht sind. Die Zersetzung des Glycerins und die Bestimmung der Kohlensäure soll in 30 Minuten ausgeführt werden können.

Die Bestimmung des Glycerins in wässrigen Lösungen ist nach Versuchen von F. Filsinger[4]) in der von Jolles

---

1) Americ. Journ. of Science 36 Nov. 1888; Sonderabdr.
2) Arch. de pharmac. 1888 S. 247.
3) Compt. rend. 107 S. 246.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 123.

(J. 1887. 1207) angegebenen Weise mit Kaliummanganat unzuverlässig.

Zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen empfehlen R. Benedikt und M. Cantor[1]) das sog. Acetinverfahren. Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisirt die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so lässt sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins leicht durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitriren des Ueberschusses bestimmen. Zur Ausführung des Versuches bereitet man:

1. $^1/_2$- bis $^1/_1$-Normalsalzsäure, deren Titer auf das Genaueste gestellt sein muss.

2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20 Grm. Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäss, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflussbürette.

3. Concentrirte, etwa 10proc. Natronlauge. In die 1 bis 1,5 Liter fassende Flasche setzt man mittels Kautschukpfropfens eine 25-Kubikcentim.-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis 1,5 Grm. der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 Kubikcentim. Inhalt ab, fügt 7 bis 8 Grm. Essigsäureanhydrid und etwa 3 Grm. entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 Kubikcentim. Wasser und erwärmt zum beginnenden Sieden. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin, wie durch viele Versuche festgestellt wurde, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist. — Hat sich das am Boden befindliche Oel gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 Kubikcentim. Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Uebergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen; die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Ueberschuss der Lauge ein. Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird. — Man füllt nun die in die zehnprocentige Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 460.

(z. B. drei) nachlaufen lässt. Man kocht eine Viertelstunde und titrirt den Ueberschuss der Lauge mit Salzsäure zurück. Hieraufermittelt man den Natrongehalt von 25 Kubikcentim. Lauge, welche man in der angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure.

Alkaloide u. dgl.

Acorin. Die Bestandtheile der Kalmuswurzel untersuchten H. Thoms[1]), F. A. Petersen[2]) und H. Kunz[3]).

Die Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin untersuchte W. Will[4]); darnach ist die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin unter dem Einflusse von Basen eine katalytische Wirkung, wie die Inversion des Rohrzuckers, im Sinne der Definition von Berzelius. Neben jener katalytischen Umwandlung findet sehr langsam, bei stärkerer Concentration der Basen rascher eine Nebenreaction statt, welche in der Spaltung des Atropins in der Kälte (in Tropasäure und Tropin) besteht. — Das Atropin ist eine optisch active, schwach linksdrehende Substanz. Annähernd ist $[\alpha]_D = -1{,}89$. Um möglichst hyoscyaminfreies Atropin zu erhalten, behandelt man dasselbe am besten mit sehr verdünnter Alkalilösung in der Kälte bis zur Constanz seines optischen Drehungsvermögens. Umkrystallisiren des Goldsalzes ist hierzu weniger zweckmässig.

Hyoscyamin wird nach E. Schmidt[5]) durch sechsstündiges Erhitzen auf 115 bis 120° glatt in Atropin verwandelt.

Atropin ist nach A. Ladenburg[6]) eine inactive Base, welche sich zum Hyoscyamin verhält wie Traubensäure zu Linksweinsäure; die Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin ist noch nicht ausgeführt, sondern es beruhen alle bisherigen Beobachtungen auf der Unreinheit des angewendeten Atropins. Dennoch wird diese Umwandlung möglich sein.

Die Berberisalkaloide wurden von F. Wilhelm und E. Schmidt[7]) untersucht; voraussichtlich wird sich Hydrastin in Narcotin überführen lassen.

Berberin enthält nach S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[8]) den Isochinolinkern.

Catalpin soll nach E. Claassen[9]) der Bitterstoff von Catalpa bignonioides sein.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1912.
2) Archiv der Pharm. 226 S. 90.
3) Archiv der Pharm. 226 S. 529.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1717 u. 2777; vgl. Pharm. Ztg. 1888 S. 333 u. 372.
5) Archiv der Pharm. 226 S. 619.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3065.
7) Archiv der Pharm. 226 S. 329.
8) Rec. trav. chim. Pays-Ras 1888 S. 206.
9) Amer. Chem. Journ. 1888 S. 329.

Chelidonin untersuchte A. Henschke[1]); salzsaures Chelidonin, $C_{20}H_{19}NO_5 . HCl$ bildet farblose Krystalle.

Bei Bestimmung kleiner Cinchonidinmengen im Chininsulfate ist nach L. Schäfer[2]) die Ammoniakprobe von Werner und Keller unbrauchbar.

Cinchonidinabkömmlinge untersuchten E. Jungfleisch und E. Léger[3]).

Die neueren Chininprüfungen bespricht ausführlich W. Lenz[4]), — Zd. H. Skraub[5]) die Constitution des Cinchonins.

Chrysarobin aus Coapulver wirkt nach C. Liebermann[6]) durch Sauerstoffentziehung. Da die Leukoverbindungen der Anthrachinonfarbstoffe in alkalischer Lösung ebenfalls kräftig Sauerstoff aufnehmen, so wurden auch diese versucht; thatsächlich zeigen sie dieselben Heilwirkungen. Die aus den technischen Alizarinfarbstoffen durch Behandeln mit Zinkstaub in verdünntem Ammoniak hergestellten Leukoverbindungen, für welche die Bezeichnung Anthrarobine vorgeschlagen wird, haben sich bereits gegen Herpes u. dgl. bewährt.

Cocaïn bespricht A. Einhorn[7]) — Colchicin G. Johanny[8]).

Zur Herstellung von Cocaïn aus Ecgonin wird nach C. Liebermann und F. Giesel[9]) eine heissgesättigte Lösung von Ecgonin (1 Mol.) in Wasser (etwa dem halben Gewicht von Ecgonin) bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoësäureanhydrid, welches man allmählich zusetzt, etwa 1 Stunde digerirt. Die Mischung erstarrt beim Abkühlen oder Stehen, oder bei dem nun folgenden Ausschütteln mit Aether, welches die Entfernung des überschüssigen Benzoësäureanhydrids und der gebildeten Benzoësäure bezweckt. Benzoylecgonin und Ecgonin, welche übrigens mit Benzoësäure keine Salze bilden, bleiben als in Aether fast unlöslich zurück. Aus der ätherischen Lösung kann die gesammte verbrauchte Benzoësäure leicht wieder gewonnen werden. Zur Gewinnung des reinen Benzoylecgonins, braucht der ausgeätherte halbfeste Rückstand nur mit sehr wenig Wasser angerieben und auf der Filtrirpumpe abgesaugt zu werden. Das Benzoylecgonin bleibt auf dem Filter zurück, während ein unverwandelter Rest des viel leichter löslichen Ecgonins in Lösung geht. Bei richtig geleiteter Operation erhält man so unmittelbar etwa 80 Proc. vom Gewichte des Ecgonins an Benzoylecgonin. Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim Einengen auf dem Wasserbade zuerst nochmals etwas Benzoyl-

1) Archiv der Pharm. 226 S. 624.
2) Archiv der Pharm. 225 S. 1034.
3) Compt. rend. 106 S. 68.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 550.
5) Monatsh. f. Chemie 1888 S. 783.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 447.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 47, 3029, 3335 u. 3441.
8) Monatsh. f. Chemie 1888 S. 865.
9) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3198 u. 3372.

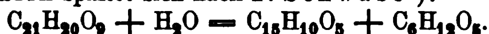
ecgonin heraus; das genügend concentrirte Filtrat liefert mit Benzoësäureanhydrid von Neuem wie oben erhitzt, noch den grössten Theil des Ecgonins als Benzoylecgonin.

Coffeïn behandelte M. Wernecke[1]) mit Jodwasserstoffsäure, Chlorid u. dgl.

Coniin oder α-Propylpiperidin, $C_8H_{17}N$. A. Ladenburg[2]) erhielt durch Reduction von Pyridinbasen in heisser alkoholischer Lösung mit Natrium Piperidinbasen, so aus α-Allylpyridin das α-Propylpiperidin. Dasselbe siedet bei 166 bis 167° (Coniin bei 166 bis 166,5°). Das α-Propylpiperidin darf als chemisch identisch mit dem Coniin betrachtet werden. Auch in ihrer physiologischen Wirkung erwiesen sich beide Basen als völlig identisch, und trotzdem ist das α-Propylpiperidin nicht identisch, sondern physikalisch isomer mit dem Coniin, denn es ist optisch inactiv, während letzteres den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt. Es gelang jedoch, durch Krystallisation der weinsauren Salze, welche durch einen Krystallsplitter von rechtsweinsaurem Coniin eingeleitet wurde, die Zerlegung des α-Propylpiperidins in Isomeren. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde abgepresst und durch Kaliumhydrat das Salz zerlegt und die Base abdestillirt. Sie war optisch activ, völlig identisch mit natürlichem Coniin und dadurch die erste vollständige Synthese eines Alkaloids ausgeführt. Aus der abgepressten Mutterlauge wurde das linksdrehende α-Propylpiperidin oder Coniin erhalten. (J. 1886. 438.)

Ergotinin aus Mutterkorn beschreibt E. Bombelon[3]).

Frangulin spaltet sich nach P. Schwabe[4]):



$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_5.$$

Frangulinsäure existirt nicht. Emodin ist auch in der Cascara sagrada, der Rinde von Rhamnus Purshiana enthalten.

Imperialin. Nach K. Fragner[5]) enthalten die Knollen der Kaiserkrone ein Alkaloid Imperialin, $C_{35}H_{60}NO_4$.

Lupinenalkaloide bespricht G. Baumert[6]).

Morphinbestimmung in Opium beschreiben E. F. Teschemacher und J. D. Smith[7]) (mit engl. Maass und Gewicht).

Narceïn steht nach A. Claus[8]) in naher Beziehung zum Naphtalin. Reines Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9$, schmilzt bei 162°.

Herstellung von Narceïn. Versetzt man nach W. Roser (D. R. P. Nr. 44 890) Narcotinmethylchlorid in wässeriger Lösung mit Natronlauge, so wird eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Ver-

1) Archiv der Pharm. 226 S. 233.
2) Liebig's Annal. 247 S. 1.
3) Pharm. Ztg. 1888 S. 109.
4) Archiv der Pharm. 226 S. 570.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3284.
6) Archiv der Pharm. 226 S. 433.
7) Chemic. News 57 S. 93.
8) Journ. f. prakt. Chemie 37 S. 1.

bindung, wahrscheinlich Narcotinmethylhydroxyd, gefällt. Diese Verbindung geht beim Stehen von selbst in Narceïn über, entsprechend der Gleichung:



$$C_{22}H_{23}NO_7 — CH_3(OH) + 3H_2O = C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O.$$

Schneller findet diese Umwandlung beim Erwärmen mit Wasser statt. Das gebildete Narceïn wird durch Krystallisation aus Wasser leicht in reinem Zustande erhalten. — Homonarceïn wird aus Narcotinäthylchlorid in ganz derselben Weise erhalten wie das Narceïn aus Narcotinmethylchlorid. Das Homonarceïn gleicht in seinen Eigenschaften dem Narceïn und krystallisirt aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in farblosen, kleinen, concentrisch gruppirten Nädelchen.

Ouaboïne, das Pfeilgift der Comali's untersuchte Arnaud[1]).

Ueber Piperidin arbeiteten J. Busz und A. Kekulé[2]), E. Lellmann und W. Geller[3]), sowie C. Schotten[4]).

Ueber Strophanthus berichtet ausführlich G. Vulpius[5]), ferner Arnaud[6]) und Blondel[7]).

Trigonellin untersuchte E. Jahns[8]).

Wrightin entspricht nach H. Warnecke[9]) der Formel $C_{21}H_{40}N_2$, das salzsaure Wrightin $C_{24}H_{40}N_2(HCl)_2$.

Die Constitution des Quassiins suchte V. Oliveri[10]) festzustellen.

Santonin in Lösung mit conc. Schwefelsäure erwärmt zeigt nach J. Kossanowsky[11]) Violettfärbung.

Scopoliaalkaloide. Die Alkaloide der Wurzel von Scopolia japonica und Scopolia Hlardnarckiana untersuchte E. Schmidt[12]).

Sparteïn untersushte F. B. Ahrens[13]).

Strychnin. Nach A. Kremel[14]) werden 5 Grm. gepulverte Brechnüsse mit 40 Kubikcentim. einer Mischung von 3 Th. Chloroform und 1 Th. Alkohol während 2 bis 3 Stunden erschöpft. Der erhaltene Auszug wird nach einander mit 25 Kubikcentim. und mit 15 Kubikcentim. 10proc. Schwefelsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung im Scheidetrichter vom Chloroform getrennt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und nun die freigemachten Alkaloide mit 25 Kubikcentim. Chloroform ausgeschüttelt.

---

1) Compt. rend. 106 S. 1011.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3246.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1921.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2235.
5) Pharm. Centralh. 1888 S. 276.
6) Compt. rend. 107 S. 179.
7) Journ. de pharm. et de chim. 17 S. 297; Archiv der Pharm. 226 S. 562.
8) Archiv der Pharm. 225 S. 985.
9) Archiv der Pharm. 226 S. 248 u. 281.
10) Gazz. chim. 17 S. 570.
11) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1888 S. 161.
12) Archiv der Pharm. 226 S. 185 u. 214.
13) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 825.
14) Pharm. Post 1888 S. 534.

Das Chloroform wird in einem gewogenen Glasschälchen verdunsten gelassen, hierauf eine Stunde im Wasserbade getrocknet und der Gesammtgehalt an Strychnin und Brucin gewogen.

Aromatische Verbindungen.

Der Theerdestillationsapparat von H. Ellison und E. Davis (Engl. P. 1886 Nr. 13 929) ist mit Vorwärmer versehen [1].

Der sogen. freie Kohlenstoff im Steinkohlentheer hat nach H. Köhler [2] nur etwa 0,4 Proc. Asche, besteht daher nicht nur aus Kohlenstaub, sondern grösstentheils aus durch Ueberhitzung des Gases abgeschiedenem Kohlenstoff. Zur Bestimmung desselben erhitzt man 10 Grm. Theer mit je 25 Grm. Eisessig und Toluol, filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit Benzol nach, trocknet und wiegt. Folgende Tabelle zeigt, dass das spec. Gew. des Theeres zusammenhängt mit dem Gehalte desselben an freiem Kohlenstoff:

Theer des Gaswerks	Spec. Gew.	Fr. Kohlenst. Proc.
Heidelberg	1,220	23,75
Darmstadt	1,205	20,93
Baden-Baden	1,195	19,92
Bockenheim	1,190	18,24
Frankfurt (Ost)	1,180	15,70
Bamberg	1,175	15,15
Neustadt a. H.	1,172	15,07
Cannstadt	1,164	14,05
Rottweil (Pulverfabrik)	1,161	14,00
Karlsruhe	1,155	13,50
Ulm	1,150	12,44
Heilbronn (Zuckerfabrik)	1,150	12,42
Oos (Bahnhof)	1,115	5,00

Der Theer ist ferner um so zähflüssiger, je mehr Kohlenstoff er enthält. Das Steigen des Theeres bei der Destillation wird wesentlich durch den freien Kohlenstoff veranlasst. Die Kenntniss des Kohlengehaltes eines Gastheeres gestattet bis zu einem gewissen Grade die Beurtheilung seines Verarbeitungswerthes. Es ist im Allgemeinen richtig, dass Theere von geringem Kohlengehalte, also auch geringem spec. Gew., reicher an Benzol und leichten Kohlenwasserstoffen sind, als solche von hohem Kohlengehalte. Aber dieser Satz ist nur bis zu einer gewissen Grenze zulässig, die schon unterhalb der „Kohlezahl“ für einen normalen Gastheer liegt. Von hier ab können Theere von ganz gleicher „Kohlezahl“ entweder mehr Anthracen und schwere, oder mehr Benzol und leichte Kohlenwasserstoffe liefern, wahrscheinlich je nach der Art ihrer Erzeugung oder der Natur der angewandten Kohle. Steigt jedoch die Kohlezahl um ein Beträchtliches über die normale, so ist unter allen Umständen auf eine schlechte Ausbeute an werthvollen Produkten, so-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *174.
2) Dingl. 270 S. 233.

wohl hoch- als niedrigsiedenden, zu rechnen; desto grösser wird dagegen der Destillationsrückstand, d. h. die Ausbeute an Pech, dem geringwerthigsten Nebenprodukte der Theerdestillation. Man kann also wohl mit einigem Rechte behaupten, dass die Pechausbeute eines Theeres gewissermaassen dessen Verarbeitungswerth bestimmt. — Man kann dasselbe indessen aus der Kohlezahl des zu verarbeitenden Theeres mit ziemlicher Sicherheit berechnen, vorausgesetzt, dass man den Gehalt des Peches vom gewünschten Härtegrade an freiem Kohlenstoff kennt. Ist K der Kohlegehalt des Peches und k derjenige des betreffenden Theeres, so hat man die einfache Gleichung: $K : 100 = k : x$. — Gutes, mittelhartes Pech, wie es wohl die meisten unserer Theerdestillationen durchschnittlich erzeugen, enthält etwa 28 Proc. freie Kohle. Nehmen wir die aus umstehender Tabelle sich ergebende Durchschnittskohlezahl von etwa 16 Proc. als normal an, so ergibt sich für ein Pech im Gehalte von 28 Proc. freien Kohlenstoffes bei normalen Theeren die Ausbeute $x = (100 \times 16) : 28 = 57$ Proc.

Die physikalischen Eigenschaften des Benzols bespricht A. Horstmann[1]). Er glaubt, dass das Benzol nach seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte stehe zwischen den gesättigten und den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Lichtbrechungsvermögen und Dichte verhalten sich wie bei den ungesättigten, die Verbrennungswärme dagegen wie bei den gesättigten Verbindungen.

Die Constitution des Benzols bespricht eingehend A. Bayer[2]).

Auf die Verfälschung des Benzols durch Erdölbenzin macht Th. P. B. Warren[3]) aufmerksam (bekannt).

Reines Guajakol von Hartmann & Hauers untersuchte der Verf.[4]). Es erscheint wünschenswerth, den bekannten Reactionen folgende hinzuzufügen: 1) 2 Kubikcentim. Guajakol werden mit 4 Kubikcentim. Petrolbenzin bei 20° geschüttelt; reines Guajakol scheidet sich rasch und völlig wieder ab, käufliches Guajakol gibt klare Lösung. — 2) Werden 5 Kubikcentim. Guajakol mit 10 Kubikcentim. Glycerin von 1,19 spec. Gew. gemischt, so scheidet sich reines Guajakol wieder völlig ab, käufliches (35proc.) löst sich, solches von etwa 70 Proc. scheidet sich aber auch grösstentheils ab. — 3) 2 Kubikcentim. Guajakol mit 2 Kubikcentim. Natronlauge von 1,30 spec. Gew. gemischt, erwärmt sich; auf Zimmertemperatur abgekühlt, erstarrt die Probe mit reinem Guajakol zu einer weissen krystallinischen Masse, während die mit gewöhnlichem Guajakol (selbst wenn dasselbe vorher mit gleichen Theilen reinem Guajakol gemischt ist, also etwa 70proc.) flüssig bleibt. (Vgl. J. 1882. 520.) — Bei Untersuchung von Guajakol ist also ausser spec. Gew. und Siedepunkt (200 bis 202°) namentlich die Probe mit Natronlauge wichtig.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2211
2) Liebig's Annal. 245 S. 103.
3) Chemic. News 58 S. 235.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 12.

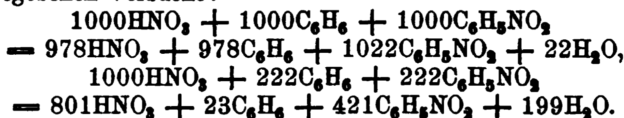
Zur Bestimmung von Paratoluidin löst G. A. Schön[1]) 1 Kubikcentim. des (von Anilin und Xylidin freien) Toluidingemenges in 2 Kubikcentim. Salzsäure und 30 Kubikcentim. Wasser, setzt 1 Kubikcentim. kaltgesättigte Kaliumbichromatlösung zu und vergleicht nach einer Stunde die neben einem braunen Niederschlag entstandene rothe Färbung der Flüssigkeit mit bekannten Gemischen. Enthält die Probe mehr als 8 Proc. Paratoluidin, so wird sie vorher mit Orthotoluidin entsprechend verdünnt.

Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen. Nach J. Schramm[2]) übt bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe völlige Finsterniss etwa dieselbe Wirkung aus als Abkühlung auf 0° und direktes Sonnenlicht wie Erwärmen auf Siedetemperatur. In völliger Finsterniss und in niederer Temperatur erfolgt nämlich eine Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern der Kohlenwasserstoffe, im direkten Sonnenlichte dagegen werden Wasserstoffatome in den Seitenketten substituirt, ebenso wie in der Siedetemperatur. Freilich muss man Sorge tragen, dass bei der Einwirkung nicht zugleich zwei Ursachen entgegengesetzte Einflüsse ausüben. Wie nämlich bei der Einwirkung in der Finsterniss auch eine theilweise Substitution in der Seitenkette der Kohlenwasserstoffe erfolgen kann, wenn sich das Produkt zu stark erwärmt, und dies in höherem oder geringerem Grade, je nach der Natur des entsprechenden Kohlenwasserstoffes, so kann auch bei der Einwirkung am Lichte eine theilweise Substitution im Benzolkern erfolgen, wenn man nicht im direkten Sonnenlichte, sondern etwa im zerstreuten Tageslichte arbeitet. Zur praktischen Darstellung der Substitutionsprodukte im Benzolkern ist deshalb das Arbeiten in absoluter Finsterniss etwas umständlich, zumal unter diesen Bedingungen die Einwirkung ziemlich langsam erfolgt. Hier leistet das ältere Verfahren, nämlich ein Zusatz von Jod, gute Dienste. Nur bei der Darstellung der Brommesitilene ist ein Zusatz von Jod überflüssig, weil hier die Substitution rasch und vollständig im Benzolkern erfolgt. Dagegen ist zur praktischen Darstellung der Bromderivate der Kohlenwasserstoffe das Arbeiten in direktem Sonnenlichte sehr zu empfehlen. Die Einwirkung erfolgt hier so rasch, dass man sich in kurzer Zeit beliebige Mengen der Verbindungen darstellen kann, und man erhält so reine Produkte, wie man sie in der Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe niemals im Stande ist, darzustellen.

Die Nitrirung des Benzols zeichnet sich nach Loth. Meyer[3]) dadurch aus, dass bei gleichbleibender Menge der Salpetersäure in der ersten Stunde um so mehr Nitrobenzol gebildet wird, je weniger Benzol der Salpetersäure zugesetzt wurde. Das Benzol wirkt also hemmend, und zwar nicht nur, wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird, sondern

1) Bullet. soc. ind. de Mulh. 1888 S. 365.
2) Monatsh. f. Chemie 1888 S. 842.
3) Zeitschrift f. physik. Chemie 1888 S. 677.

auch dann, wenn seine Menge bei weitem nicht ausreicht zum völligen Umsatze aller Salpetersäure. Erst in dem Maasse, wie das Benzol durch die Nitrirung verbraucht wird, tritt der Einfluss seiner Masse hervor, indem von dem grösseren Reste jetzt auch mehr nitrirt wird. — Es ist nicht auffallend, dass durch einen Ueberschuss von Säure das Benzol stärker nitrirt wird, denn dies ist eine sehr alte Laboratoriumserfahrung. Aber das von einer gegebenen Menge Salpetersäure, mit der äquivalenten Menge Benzol (und Nitrobenzol) zusammengebracht, nur etwa 2 Proc. nitrirend wirken, dagegen 20 Proc., wenn man nur den vierten bis fünften Theil des äquivalenten Benzols hinzubringt, das dürfte doch überraschen. Es wächst also die absolute Menge des Nitroproduktes um so mehr, je weiter man vom Aequivalenzverhältniss der wirkenden Stoffe abweicht. Es wird um so weniger Benzol nitrirt, je mehr man hinzufügt. Drücken wir den in 15 Minuten bei 3° stattfindenden Vorgang in Gleichungen aus, so haben wir z. B. für den ersten und letzten der angegebenen Versuche:



$$1000HNO_3 + 1000C_6H_6 + 1000C_6H_5NO_2$$
$$= 978HNO_3 + 978C_6H_6 + 1022C_6H_5NO_2 + 22H_2O,$$
$$1000HNO_3 + 222C_6H_6 + 222C_6H_5NO_2$$
$$= 801HNO_3 + 23C_6H_6 + 421C_6H_5NO_2 + 199H_2O.$$

Allerdings ist in ersterem Falle die Salpetersäure durch Nitrobenzol stärker verdünnt als im zweiten. Aber dies ist nicht die einzige Ursache des auffallenden Unterschiedes in der Wirkung, denn auch in den Versuchen, in denen kein Nitrobenzol zugesetzt wurde, zeigte sich ebenfalls der hemmende Einfluss des Benzols. Vermehrung der Säure vermehrt also den Umsatz, Vermehrung des Benzols vermindert ihn. — Vielleicht ist die einfachste Vorstellung, die man sich vom Wesen des Vorganges bilden kann, in der Annahme gegeben, dass nicht die Salpetersäure, HNO_3, sondern nur das aus ihr durch Dissociation nach der Gleichung $2HNO_3 = H_2O + N_2O_5$ entstehende Anhydrid nitrirend wirke. Die Bildung des letzteren wird aber unter sonst gleichen Umständen, weil zu einer Bildung je zwei Molekulargewichte zusammentreffen müssen, dem Quadrate der vorhandenen Salpetersäure proportional sein, die Nitrirung aber ihrerseits proportional der zur Zeit vorhandenen Anhydridmenge. Letztere wird aber wieder erheblich beeinflusst durch die Erzeugnisse der Nitrirung, das Wasser und das Nitrobenzol und zwar theils durch chemische Wirkung, theils durch die Vergrösserung des Volumens, welche die Zusammenstösse der Säuretheilchen seltener macht. In letzterem Sinne wirkt auch das Benzol hemmend statt fördernd auf die Nitrirung.

Ueber β-Naphtylamin-δ-sulfosäure und β-Naphtylaminsulfosäure F berichtet H. Erdmann[1]).

Zur Prüfung auf Thiophen empfiehlt C. Liebermann[2])

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 637.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 3231.

nitrosehaltige Schwefelsäure, d. h. gewöhnliche Schwefelsäure, in welche in verschliessbarer Flasche 8 Proc. salpetrigsauren Kalis unter Schütteln allmählich eingetragen worden sind. Diese Mischung lässt man an der Luft noch 6 bis 7 Proc. Feuchtigkeit anziehen, wobei ein grosser Theil des Kaliumsulfats auskrystallisirt, das durch Filtration über Glaswatte beseitigt werden kann. — Um auf Thiophen zu prüfen, gibt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Reagensglas und schüttelt mit etwa 1 Kubikcentim. des fraglichen Benzols. Bei thiophenfreiem Benzol wird die an den Wandungen des Glases sich ausbreitende Schwefelsäure braungelb, bei thiophenhaltigem geht diese Farbe alsbald in Grün, und bei zeitweiligem allmählich in ein prachtvolles Kornblumenblau über. Das Schütteln dient nicht allein dazu, die nicht mischbaren Reagentien in gegenseitige Berührung zu bringen, sondern ist auch wünschenswerth, weil die Reaction unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs besser verläuft. Bei grösserem Procentgehalt an Thiophen tritt die Reaction augenblicklich ein, bei 2 bis 3 Proc. Thiophengehalt nach wenigen Minuten, bei sehr geringen Mengen braucht sie 10 bis 15 Minuten bis zu ihrer vollen Entwicklung. Die Färbung hält sich meist stundenlang unverändert. — Diese Reaction lässt sich noch auf sehr kleine Mengen auf Thiophen zu prüfenden Benzols und daher auf Spuren Thiophen anwenden. In diesem Falle breitet man auf den Boden des Reagensglases einen Tropfen des Reagenses auf, den man mit einem dünnen Glasstab einführt, und schüttelt mit 2 bis 3 Tropfen des fraglichen Benzols. Zum Hervorrufen der Reaction genügt noch ein einziger Tropfen 1proc. thiophenhaltigen Benzols, ja selbst, wenn auch weniger schön, 1 Tropfen einer $^1/_2$proc. Lösung. Dieser Nachweis entspricht etwa $^1/_4$ Milligrm. Thiophen.

Zur Titration der Pyridinbasen empfiehlt K. E. Schulze[1]) Eisenchlorid als Indicator. 5 Kubikcentim. reines Pyridin wurden gelöst in 100 Kubikcentim. Wasser. 25 Kubikcentim. der Lösung wurden versetzt mit 1 Kubikcentim. einer 5proc. wässrigen Eisenchloridlösung. Es schied sich rothbraunes flockiges Eisenoxyhydrat ab, bis zu dessen Verschwinden vorsichtig Normalschwefelsäure zugefügt wurde. 5 Kubikcentim. Handelspyridin wurden gelöst in 100 Kubikcentim. Wasser. 25 Kubikcentim. der Lösung verbrauchten 12,7 Kubikcentim., 25 Kubikcentim. der Lösung andrer Sorte verbrauchten 12,2 Kubikcentim., 25 Kubikcentim. der Lösung englischer Herkunft verbrauchten 13,1 Kubikcentim. Normalschwefelsäure. Bei der Titration letztgenannter Mengen verfährt man so, dass man 10 Kubikcentim. der Säure auf ein Mal zufliessen lässt, den Rest in Mengen von 3 bis 4 Tropfen. Nach jedem Zusatz rührt man mit einem Glasspatel gut um und wartet $^1/_2$ bis 1 Minute bis zu neuem Zusatz.

Bei der Prüfung der Pyridinbasen mit Cadmiumchlorid hängt nach Weppen und Lüders[2]) das Eintreten der Reaction nicht

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 3391.
2) Pharm. Ztg. 1888 S. 59.

nur von der Beschaffenheit der Pyridinbasen, sondern auch von der Zusammensetzung des Cadmiumchlorids ab; da es aber in der Praxis unmöglich ist, die Zusammensetzung des letzteren jedesmal festzustellen, und Präparate von grösserem Chlorgehalte auszuschliessen, so sollte die Prüfung der Pyiridinbasen mit Cadmiumchlorid dahin abgeändert werden, dass die Lösung der Pyridinbasen verstärkt wird.

Die Pyridinbasen des Steinkohlentheeres untersuchte J. Mohler[1]), besonders Piccoline und das symmetrische Collidin.

Creolin ist nach V. Gerlach[2]) ein brauchbares desodorisirendes Mittel. Entgegen der Behauptung von Biel[3]) und B. Fischer[4]) findet Gerlach im englischen Creolin Carbolsäure. — Nach Biel ist Creolin anzusehen als ein Nebenprodukt der Carbolsäurefabrikation, welches durch Ueberführen der für sich in Wasser unlöslichen höheren Homologen der Carbolsäure in Natronsalze zum grössten Theil in Wasser löslich gemacht ist. Die verschiedenen Nummern unterscheiden sich von einander hauptsächlich durch den geringeren oder höheren Gehalt (von etwa 20 bis 40 Proc.) an, für Desinfectionszwecke werthlosen aromatischen Kohlenwasserstoffen von Siedepunkten zwischen 210 und 300°. Aus der von diesen Kohlenwasserstoffen befreiten Flüssigkeit erhielt Biel etwa 10 Proc. bei 200° siedendes Paracresol, etwa 5 Proc. von 216 bis 220° siedendes Xylenol und Phlorol und etwa 30 Proc. von 230 bis 300° siedende Pyrocresole, dann noch 5 Proc. Leucolin, 18 Proc. Naphtalin und 3 Proc. Anthracen, aber kein Phenol. Die Angabe, das Creolin sei das Destillationsprodukt einer ganz bestimmten Sorte der englischen Kohle, bezeichnet Biel als Humbug.

Creolin ist nach R. Frühling[5]) ein Gemisch von Theerölen mit einer Natronharzseife. Das Creolin von Artmann in Braunschweig ist nach R. Otto[6]) eben so gut als das englische.

Prüfung technischer Carbolsäure und Desinfectionspulver. R. Williams[7]) empfiehlt für die flüssige technische Carbolsäure, welche wesentlich aus Kresylsäure besteht, das Destillationsverfahren als am zuverlässigsten, während er dem Muter und de Koningh'schen Verfahren Schütteln mit Salz oder mit Benzol grosse Ungenauigkeiten vorwirft (was Koningh aber bestreitet).

Von Carbolsäure-Desinfectionspulvern, welche die Carbolsäure nicht chemisch gebunden, sondern von Kieselguhr o. dgl. aufgesogen enthalten, wird eine genügend grosse Probe mit etwa der fünffachen Menge Alkohol 1 bis 2 Stunden unter häufigem Schütteln digerirt. Nach der Filtration werden $^2/_3$ der Lösung in einer Porzellanschale mit etwa der

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1010.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 72.
3) Chemikerztg. 1887 S. 1583.
4) Pharm. Ztg. 1887 Nr. 103; 1888 S. 358.
5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 107.
6) Pharm. Centralh. 1888 S. 467.
7) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888 S. 826; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 119.

Hälfte des Gewichts der Probe 10proc. Natronlauge gemischt und nun der Alkohol verdampft. Die rückständige Lösung wird in einem getheilten Cylinder mit starker Salzsäure gemischt. Nach dem Abkühlen kann man das Volum der gesuchten Carbolsäure ablesen und durch Multiplication mit 1,04 oder 1,05, dem specifischen Gewichte dieser Produkte, das Gewicht derselben erhalten.

Zur Verarbeitung der Mittelöle der Theerdestillation setzen J. W. Kneights und W. D. Gall (Engl. P. 1887 Nr. 5824) Kalk und Natriumsulfat zu. Es setzt sich eine Schicht von Natriumcarbonat in Wasser am Boden ab, die obere Schicht enthält die Theeröle.

Die Darstellung von Thiophenolen bez. Thiophenetolen von R. Leuckardt (D. R. P. Nr. 45120) besteht in der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Salze oder Thiokohlensäure und Thioschwefelsäure. Die Salze der Monothiokohlensäure $CO.OC_2H_5.SR$ entstehen beim Einleiten von COS in alkoholische Lösungen von Kalium- oder Natriumhydrat, die Salze der Dithiokohlensäure oder Xanthogenate, $CS.OC_2H_5.SR$ in entsprechender Weise mit Schwefelkohlenstoff, die Salze der Trithiokohlensäure $CS(SR)_2$ aus Sulfiden und Schwefelkohlenstoff.

Condensationsprodukte aus Basen der Parareihe mit Paranitro- und Metanitrobittermandelöl. Versuche von A. Bischler[2]) ergeben, dass das Metanitro- und Paranitrobittermandelöl sich wie mit dem Paratoluidin und so auch mit anderer Basen der Parareihe, dem Paraamidoisobutylbenzol und dem asymmetrischen Metaxylidin, condensiren lassen. Die Condensation durch concentrirte Schwefelsäure geht verhältnissmässig leicht vor sich. Es entstehen die Nitrodiamidoabkömmlinge alkylirter Triphenylmethane.

Bei Herstellung von Amidoazobenzol entsteht nach L. Gattermann und F. Wichmann[3]) auch o-Amidoazobenzol. Das Amidoazobenzol wird bekanntlich in der Weise hergestellt, dass man zunächst durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Anilin Diazoamidobenzol darstellt, welches sich dann durch Erwärmen mit Anilin in Amidoazobenzol umlagert. Die von dem letzteren abfiltrirte saure Lösung enthält beträchtliche Mengen von Anilin, welche durch Neutralisation und Destillation mit Wasserdampf zurückgewonnen und für eine erneute Darstellung verwendet werden. Besonders die letzten Antheile des hierbei überdestillirten Anilins lösen sich jedoch nicht vollständig in Salzsäure auf; der hierbei ungelöst bleibende Theil enthält das Azimid.

Nitroverbindungen lassen sich nach v. Dechend in Berlin (D. R. P. Nr. 43230) durch Zinkstaub mit oder ohne Eisen unter Anwendung der Lösungen von Chlorcalcium, Chlormagnesium oder Chlor-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 677.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3207.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1633.

natrium reduciren. 100 Kilogrm. Nitrobenzol werden z. B. auf 130° erhitzt und unter fortwährendem Rühren eine Mischung von 100 Kilogrm. einer wässrigen, bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 Kilogrm. Zinkstaub eingetragen. Die Reaction tritt sofort ein. Nach Beendigung derselben entzieht man dem Zinkoxyd die Oele durch Alkohol, Benzol oder andere Lösungsmittel. Oder man löst das gebildete Zinkoxyd auf und behält die Oele neben geringen Mengen mineralischer Bestandtheile im Rückstand; von diesen lassen sich dann die Oele durch jedwedes Lösungsmittel leicht scheiden. Die gebildeten Oele bestehen aus Azoxybenzol und Anilin. Ihre Trennung von einander sowie von unverändertem Nitrobenzol geschieht durch Destillation, am vortheilhaftesten unter gleichzeitiger Benutzung der Luftleere. Sobald die Temperatur des zurückbleibenden, aus Azoxybenzol bestehenden Oeles 200° beträgt, unterbricht man die Destillation; Anilin und Nitrobenzol werden auf bekannte Weise von einander getrennt.

Orthonitrophenol erhält man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Comp. (D. R. P. Nr. 43515) ohne Bildung von Paranitrophenol, wenn man Phenol zunächst in Paraphenolsulfosäure überführt (Ber. 2 S. 330), diese mit Salpetersäure oder mit Salpeter und Schwefelsäure nitrirt und die Nitrosulfosäure mit überhitztem Wasserdampf behandelt (vgl. Ber. 16 S. 2720; 19 S. 92). In einer emaillirten, in einem Oelbade befindlichen Destillirblase wird ein Salz der auf bekannte Weise hergestellten Orthonitroparaphenolsulfosäure mit der berechneten Menge Schwefelsäure von 60° B. versetzt und nun, während das Oelbad auf etwa 150° erhitzt wird, überhitzter Wasserdampf von mehr als 150° eingeblasen. Es spaltet sich Schwefelsäure ab und Orthonitrophenol destillirt mit dem Wasserdampf über.

Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure untersuchte S. Forsling[1]), — R. Hirsch[2]) eine neue α-Naphtylaminmonosulfosäure.

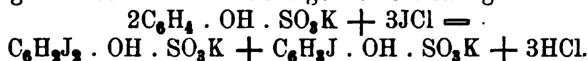
Zum Nachweis von Hydronaphtol (β-Naphtol), welches zum Conserviren von Nahrungsmitteln verwendet werden soll, dampft A. L. Beebe[3]) den Aetherauszug zur Trockne und nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf. Die Lösung wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure eben angesäuert; gibt man jetzt einen Tropfen rauchende Salpetersäure oder eine Nitritlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit schön roth. Ammoniak und Salpetersäure dürfen nur bis zum geringen Ueberschuss zugegeben werden, auch muss die Säure so verdünnt sein, dass kein Erwärmen der Flüssigkeit eintritt. Ist dies nicht der Fall, so entsteht auf Zusatz der Nitritlösung eine schmutzig gefärbte Flüssigkeit, in welcher

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3495.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2370
3) Analyst 1888 S. 52.

das Bezeichnende der Naphtolreaction verloren geht. Selbst 0,01 Proc. Naphtol können noch so nachgewiesen werden.

J. Maximovitch[1]) untersuchte die antiseptischen Eigenschaften des α-Naphtols. Es wirkt bedeutend stärker wie β-Naphtol und ist weniger giftig wie dieses.

Zur Darstellung jodirter Sulfosäuren der Phenole werden nach H. Trommsdorff (D. R. P. Nr. 45 226) zur Herstellung von dijod- und monojodparaphenolsulfosaurem Kali 5 Kilogrm. Jod in 20 Kilogrm. Salzsäure (1,24 spec. Gew.) eingetragen, dann wird so lange Untersalpetersäure eingeleitet, bis alles Jod gelöst ist. Diese Lösung, welche nun Chlorjodsalzsäure enthält, wird vor dem Jodiren mit kohlensaurem Kalk, kohlensauren Alkalien o. dgl. so lange versetzt, bis sich freies Jod abzuscheiden beginnt. — Andererseits werden 4,25 Kilogrm. paraphenolsulfosaures Kalium in 15 Kilogrm. Wasser gelöst, diese Lösung wird zunächst mit der Hälfte obiger, in diesem Falle mit kohlensaurem Kali neutralisirter Jodlösung versetzt. Es scheiden sich jetzt schwere nadelförmige Krystalle ab. Die hierbei frei werdende Salzsäure wird mit kohlensaurem Alkali nahezu neutralisirt und darauf die andere Hälfte der Jodlösung zugesetzt, wonach sich eine neue Menge Krystalle abscheidet. Dieselben bestehen aus dem sauren Kaliumsalz einer Dijodparaphenolsulfosäure, das Filtrat ergibt nach dem Verdunsten das Kaliumsalz einer Monojodparaphenolsufosäure. — Wahrscheinlich verläuft die Umsetzung im Wesentlichen nach folgender Gleichung:



$$2C_6H_4 . OH . SO_3K + 3JCl =$$
$$C_6H_2J_2 . OH . SO_3K + C_6H_3J . OH . SO_3K + 3HCl.$$

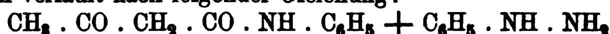
Das neutrale Kaliumsalz zersetzt sich in alkalischer wässeriger Lösung beim Erwärmen. Das saure Kaliumsalz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, farblosen, säulenförmigen Nadeln; in Alkohol ist es schwer löslich. Das entsprechende Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich. — Die freie Dijodparaphenolsulfosäure wird erhalten durch Zersetzen des schwer löslichen Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung und Eindampfen derselben. Sie krystallisirt in dicken, fast farblosen Nadeln oder Prismen und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die Dijodparaphenolsulfosäure bez. deren Salze sollen unter dem Namen Sozojodol in den Handel kommen und können Farbstoffe daraus hergestellt werden. — Das bei dem Process sich nebenbei bildende Kaliumsalz der Monojodparasulfosäure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken, derben Krystallen; auch in Alkohol ist es leicht löslich. Das Barytsalz ist leicht löslich. — Wird statt des erwähnten Kaliumsalzes der Paraverbindung in genau denselben Verhältnissen das Salz der Orthoverbindung angewendet, so erhält man ein in Wasser sehr schwer lösliches Kalisalz, welches in sehr schönen Blättchen krystallisirt, und ein in feinen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches in weit

1) Compt. rend. 106 S. 366.

grösserer Menge entsteht. Diese letztere Verbindung bez. die freie Säure, Dijodorthophenolsulfosäure und deren Salze, sollen unter dem Namen Jodaseptol in den Handel kommen. Die Dijodorthophenolsulfosäure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, sie kann in Nadeln krystallisirt erhalten werden, jedoch schwierig. — Man kann auch die verschiedensten Salze der jodirten Phenolsulfosäuren direkt erhalten, wenn die entsprechenden sulfosauren Salze auf die beschriebene Weise jodirt und zur Neutralisation vor bez. während der Jodirung solche Basen verwendet werden, welche den herzustellenden Salzen entsprechen. — Will man z. B. dijodphenolsulfosaures Zink direkt herstellen, so geht man in der oben für das Kaliumsalz beschriebenen Weise von dem phenolsulfosauren Zink aus, und zwar wird in diesem Falle die Jodirungslösung mit kohlensaurem Zink nahezu neutralisirt und zum Abstumpfen der freiwerdenden Salzsäure ebenfalls kohlensaures Zink in Anwendung gebracht. Das Zinksalz der Dijodparaphenolsulfosäure krystallisirt in fast schneeweissen langen Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser. — Monojodparakresolsulfosäure bez. deren Salze werden erhalten, indem man das Parakresol in der doppelten Menge Schwefelsäure längere Zeit bei Wasserbadtemperatur erhitzt und in bekannter Weise das Kaliumsalz darstellt. Hiervon werden 4,5 Kilogrm. in 20 Kilogrm. warmen Wassers gelöst und dieser Lösung 5 Kilogrm. Jod in Form oben erwähnter Lösung und unter denselben Bedingungen zugesetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das gebildete saure Kaliumsalz ab, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und sich daraus in nadelförmigen Prismen abscheidet. Die freie Monojodparakresolsulfosäure kann durch Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure in Lösung erhalten werden. — Jodorthokresolsulfosäure bez. deren Salze erhält man, wenn man 1 Th. Orthokresol mit 2 Th. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur behandelt und auf bekanntem Wege in das Kalisalz überführt. Man löst 4,4 Kilogrm. dieses Salzes in 10 Kilogrm. Wasser und versetzt die Lösung mit 2,5 Kilogrm. Jod in obiger Form. Nach dem Stehenlassen krystallisirt das monojodorthokresolsulfosaure Kali in kleinen Nadeln aus, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Das Salz ist leicht zersetzlich. Die freie Säure kann in Lösung erhalten werden, wenn das Barytsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt wird. — Jodthymolsulfosäure bez. deren Salze erhält man, wenn 1 Th. Thymol mit gleichen Theilen Schwefelsäure, oder auch etwas mehr, auf dem Wasserbad einige Stunden behandelt wird. Man erhält alsdann nach dem Lösen in Wasser, Neutralisiren mit Baryt u. s. w. ein leicht lösliches Baryumsalz einer Thymolmonosulfosäure. Hiervon werden 5 Kilogrm. in 10 Kilogrm. Wasser gelöst und der Lösung 1,4 Kilogrm. Jod in obiger Form zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich in sehr feinen Nadeln das monojodthymolsulfosaure Baryum ab, welches in das Kaliumsalz durch Zerlegen mit kohlensaurem Kali übergeführt wird. Es krystallisirt in feinen, gelblich weissen Nädelchen und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Durch

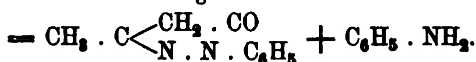
Zerlegen des Barytsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure kann die freie Jodthymolsulfosäure erhalten werden, welche jedoch leicht zersetzlich ist; sie krystallisirt in Nadeln.

Oxypyrazol. In entsprechender Weise wie Acetessigester mit Hydracinen Oxypyrazole liefert, kann man nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 41936) letztere erhalten bei Anwendung der Amide des Acetessigesters an Stelle des Acetessigesters. (Vgl. Lieb. Ann. 236 S. 75; 238 S. 145.) Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . NH . C_6H_5 + C_6H_5 . NH . NH_2$$

Acetessiganilid



$$= CH_3 . C \langle {}^{CH_2 . CO}_{N . N . C_6H_5} + C_6H_5 . NH_2.$$

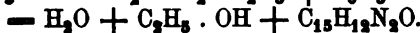
Phenylmethyloxypyrazol.

Aequivalente Mengen Acetessiganilid z. B. und Phenylhydrazin werden gemischt und einige Stunden auf etwa 150 bis 200° erhitzt. Der Schmelze kann das Phenylmethyloxypyrazol (Phenylmethylpyrazolon) zweckmässig durch Natronlauge entzogen werden. Wendet man überschüssiges Phenylhydrazin an, so entsteht direkt das Bis-phenylmethylpyrazolon, das aus dem Phenylmethylpyrazolon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin gewonnen werden kann. — An Stelle des Acetessigsäureanilids kann das Naphthalid oder Toluid des Acetessigesters in Verwendung kommen. — Die Verarbeitung der verschiedenen Amide ist naturgemäss ganz dieselbe. Sie werden alle mit Phenylhydrazin auf 150 bis 200° erhitzt. Sie liefern dabei alle dasselbe Phenylmethylpyrazolon.

Diphenylpyrazolon. Mischt man nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 42726) äquivalente Mengen Benzoylessigester und Phenylhydrazin, so erwärmt sich die Masse und erstarrt auf Zusatz von Aether zu einem Brei von Krystallen, die, aus Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 137° und die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2O$ besitzen. Die Reaction geht also nach folgender Gleichung vor sich:



$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CO_2 . C_2H_5 + C_6H_5 . N_2H_3$$



$$= H_2O + C_2H_5 . OH + C_{15}H_{12}N_2O.$$

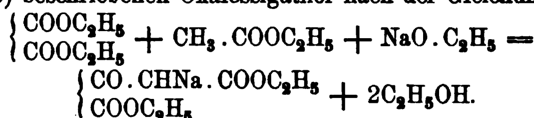
Diphenylpyrazolon.

Das Diphenylpyrazolon löst sich sehr schwer in Wasser, schwierig in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Es ist zugleich Säure und Base. Der saure Charakter ist sehr schwach ausgeprägt: 1 Mol. bedarf zur völligen Lösung mehr als 10 Mol. Aetzkali, da die Alkalisalze durch Wasser dissociirt werden:

Saures Sulfat, $C_{15}H_{12}N_2O(H_2SO_4)$, Zersetzungspunkt 237°.
Isonitrosodiphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 197 bis 200°.
Diphenylpyrazolonazobenzol, Schmelzpunkt 170 bis 171°.
Benzylidendiphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 147°.
Benzylidenbisdiphenylpyrazolon, Schmelzpunkt 220°.
Bisdiphenylpyrazolon schmilzt bei 300° noch nicht.

Das dem Antipyrin entsprechend constituirte Diphenylmethylpyrazolon wird erhalten, wenn man das Diphenylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. — Die hellgefärbte Reactionsmasse wird zweckmässig mit Schwefligsäure bis zur Entfernung des Methylalkohols und Jodmethyls gekocht, wobei sich das Diphenylmethylpyrazolon als gelbes Oel ausscheidet, welches in Aether aufgenommen und aus diesem in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirt erhalten werden kann. Das Diphenylmethylpyrazolon löst sich schwierig in kochendem Wasser und lässt sich daraus gut umkrystallisiren; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und auch in Aether, in welchem es sich in öligem Zustande leicht aufnehmen lässt. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{15}N_2OCl$, atlasglänzende Nädelchen, dissociirt in Berührung mit H_2O, — ferrocyanwasserstoffsaures Salz, $(C_{16}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$, Zersetzungspunkt etwa 280°, — Pikrat, $C_{16}H_{14}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, Schmelzpunkt 170°. — Das Diphenylmethylpyrazolon verhält sich dem A n t i p y r i n im Ganzen ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seinen basischen Charakter. Die schönen Reactionen des Antipyrins mit Salpetrigsäure und mit Eisenchlorid sind beim Diphenylpyrazolon viel weniger charakteristisch. — Dieses Produkt soll in derselben Weise wie A n t i p y r i n zur technischen Verwendung gelangen.

D a r s t e l l u n g v o n K e t o n s ä u r e e s t e r n u n d K e t o k e t o n e n. Nach F a r b w e r k e vormals M e i s t e r, L u c i u s u. B r ü n i n g (D. R. P. Nr. 43 847) gehören zu den Säureäthern, deren Säureradicale sich bei Gegenwart von Natriumalkylaten in andere Säureäther oder in Ketone einführen lassen, ausser den im Patent 40 747 (J. 1887. 706) genannten noch die Aether der Oxalsäure, der Ameisensäure, der Essigsäure und ihrer Homologen. Oxaläther liefert mit Essigäther und Natriumäthylat den schon von W i s l i c e n u s (Ber. 19 S. 3225) beschriebenen Oxalessigäther nach der Gleichung:



$$\left\{\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array}\right. + CH_3.COOC_2H_5 + NaO.C_2H_5 = \left\{\begin{array}{l}CO.CHNa.COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array}\right. + 2C_2H_5OH.$$

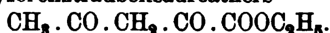
In gleicher Weise erhält man aus Oxaläther und Acetophenon bei Gegenwart von Natriumäthylat den Acetophenonoxaläther (Benzoylbrenztraubensäureäther)



$$C_6H_5.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5,$$

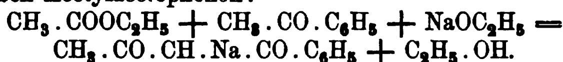
eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 43° schmelzende Verbindung, welche in Alkalien leicht löslich ist und beim Erwärmen damit in die Salze der bei 156 bis 157° schmelzenden Benzoylbrenztraubensäure übergeht. — Zur Herstellung des B e n z o y l b r e n z t r a u b e n ä t h e r s wird Natrium (1 At.) in der 20fachen Menge Alkohol aufgelöst und dieser Lösung nach dem Erkalten zunächst das Acetophenon (1 Mol.), dann der Oxaläther (1 Mol.) zugefügt. In wenigen Minuten ist die Mischung zu einem festen, hellgelben, feinkrystallinischen Brei erstarrt,

der abgesaugt und mit etwas Aether oder Ligroin gewaschen wird. Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von Essigsäure oder Salmiaklösung der Benzoylbrenztraubensäureäther abgeschieden. Die Ausbeute beträgt etwa 80 Proc. der berechneten. — Aceton und Oxaläther vereinigen sich bei Gegenwart von Natriumäthylat äusserst leicht zu dem Natriumsalz des Acetonoxaläthers oder Acetylbrenztraubensäureäthers



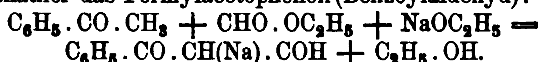
$$CH_3 . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5.$$

Der mittels Säuren abgeschiedene Aether ist im Vacuum unzersetzt destillirbar. Die daraus durch Verseifung gewonnene Acetylbrenztraubensäure, $CH_3 . CO . CH_2 . CO . COOH$. krystallisirt in bei 91° schmelzenden Prismen. Man erhält den Aether durch allmähliches Hinzufügen unter guter Abkühlung von 1 Mol. Oxaläther und 1 Mol. Aceton zu 1 At. Natrium in Alkohol. — Essigäther, Acetophenon und Natriumäthylat geben Acetylacetophenon:



$$CH_3 . COOC_2H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5 + NaOC_2H_5 =$$
$$CH_3 . CO . CH . Na . CO . C_6H_5 + C_2H_5 . OH.$$

Die aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes ausgefällte Verbindung ist gleich dem von E. Fischer (Ber. 16 S. 2239) auf anderem Wege erhaltenen Benzoylaceton. — Mit Propionsäureäther erhält man das entsprechende Propionylacetophenon, $C_2H_5 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$. Mit Ameisenäther das Formylacetophenon (Benzoylaldehyd):



$$C_6H_5 . CO . CH_3 + CHO . OC_2H_5 + NaOC_2H_5 =$$
$$C_6H_5 . CO . CH(Na) . COH + C_2H_5 . OH.$$

Zur Herstellung desselben wird Natrium (1 At.) in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung zunächst Acetophenon (1 Mol.), dann Ameisenäther (1 Mol.) zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hat sich in reichlicher Menge das weisse krystallinische Natriumsalz des Benzoylaldehyds $C_6H_5 . CO . CH(Na) . COH$ abgeschieden, welches abgesaugt und gereinigt wird. Das Salz ist in Wasser löslich und scheidet auf Zusatz von Essigsäure den freien Ketoaldehyd als gelbliches Oel ab. — Die beschriebenen Stoffe sind sämmtlich ausgezeichnete Hypnotica und sollen als solche in der Medicin Verwendung finden. Ausserdem sind diese Verbindungen sämmtlich gegen Hydrazine und deren Sulfosäuren äusserst reactionsfähig und führen so behandelt zu Stoffen, die für die Farbentechnik von Wichtigkeit zu werden versprechen.

Ketoaldehyde. Nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 45 367) entstehen in gleicher Weise, wie Säureester allgemein bei Gegenwart von Natriumalkylaten auf Ketone unter Bildung von Ketoketonen wirken, durch gleichzeitige Einwirkung von Ameisensäureestern auf Ketone der Fettreihe bei Gegenwart von Natriumalkylaten Ketoaldehyde. An Stelle des Acetophenons können auch die Ketone der Fettreihe zur Anwendung kommen und man gelangt beispielsweise bei Anwendung von Aceton und Ameisensäureäthyläther zum Acetylaldehyd $CH_3 . CO . CH_2 . CHO$ nach folgender Gleichung:

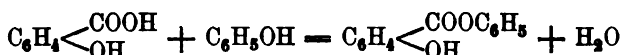


$$CH_3.CO.CH_3 + HCOO.C_2H_5 = C_2H_5OH + CH_3.CO.CH_2.CHO.$$

Alkoholfreies, bei 200° getrocknetes Natriumäthylat (1 Mol.) wird mit einem indifferenten Lösungsmittel (Ligroin, Aether u. dgl.) übergossen und der mit Eis gekühlten Mischung ein Gemisch von Aceton und Ameisensäuremethyläther zugesetzt (je 1 Mol.). Das Ganze erstarrt fast sofort zu einer weissen, im wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetaldehyds bestehenden Masse, welche abgesaugt, mit Ligroin oder Aether gewaschen und auf porösen Platten im Vacuum getrocknet wird. Der freie Ketoaldehyd ist aus diesem Salz nicht isolirbar, da er sich schon bei längerem Stehen der mit Essigsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes in Triacetylbenzol, Schmelzpunkt 161°, verwandelt.

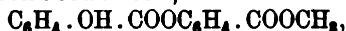
Thallin. Zur Darstellung von Tetrahydroparoxychinolin erwärmt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 42 871) eine Reductionsmischung von 400 Grm. Zinn und 800 Grm. Salzsäure mit 100 Grm. Paroxychinolin während 12 Stunden auf 100 bis 105°, verdünnt mit viel Wasser und entfernt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die Filtrate vom Schwefelzinn werden concentrirt und lassen nach genauer Neutralisation mit Natriumcarbonat das Tetrahydroparoxychinolin als weisses Pulver fallen. — Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist kann dasselbe dann weiter gereinigt werden. — Das Tetrahydroparoxychinolin schmilzt bei 148°; es löst sich in Alkalien und Säuren gleich leicht auf. Sein Acetylabkömmling bildet schöne weisse Nadeln und schmilzt bei 82°. Zur Ueberführung des Tetrahydroparoxychinolins in seinen Methylester, das Thallin, kann man sich der bekannten Methylirungsverfahren bedienen. Zweckmässig erhitzt man das Tetrahydroparoxychinolin in holzgeistiger Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl und Natronhydrat am Rückflusskühler, scheidet schliesslich das entstandene Thallin durch Wasserzusatz ab und reinigt dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin.

Salole gewinnt man durch Behandlung von Salicylsäure und Phenol mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (J. 1887. 708). Nach neueren Versuchen von M. v. Nencki in Bern und F. v. Heyden Nachf. (D. R. P. Nr. 43 713) kann man an Stelle von Phosphoroxychlorid, $POCl_3$ oder Phosphorpentachlorid auch Phosphortrichlorid, PCl_3, Schwefeloxychlorid, SO_2Cl_2, ferner saure und mehrfach saure Sulfate der Alkalien anwenden. — Lässt man zu einem geschmolzenen Gemisch von 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol Phosphortrichlorid fliessen, so erhält man Salol, etwas verunreinigt durch Triphenylphosphit, $P(OC_6H_5)_3$, eine ölige Verbindung, welche wegen ihrer grossen Löslichkeit in Alkohol leicht beseitigt werden kann. Will man Salol mittels SO_2Cl_2 darstellen, so empfiehlt es sich, salicylsaures Natrium und Phenol oder Phenolnatrium anzuwenden. Die sauren Sulfate der Alkalien wirken bekanntlich stark wasserentziehend. Erhitzt man mit diesen ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol, so entsteht Salol, entsprechend der Gleichung:



$$C_6H_4<^{COOH}_{OH} + C_6H_5OH = C_6H_4<^{COOC_6H_5}_{OH} + H_2O$$

Andere wasserentziehende Salze geben Ketone. Bei allen beschriebenen Darstellungsweisen des Salols kann man dem Gemisch von Salicylsäure und Phenol oder deren Salzen ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel zusetzen. Hierzu eignen sich besonders Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, hochsiedendes Erdöl u. dgl. Das Lösungsmittel wird, nachdem alles Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid reagirt hat, abdestillirt, das zurückbleibende Salol mit Wasser oder Soda gewaschen und, wenn nöthig, aus Alkohol umkrystallisirt. — An Stelle von Salicylsäure kann man noch andere Säuren, nämlich α-Oxynaphtoësäure, o- und p-Nitrosalicylsäure, Resorcincarbonsäure und an Stelle von Phenol andere phenolartige Verbindungen in die Reaction einführen, nämlich Resorcin, Pyrogallol, Thymol, Nitrophenol, α- und β-Naphtol, Dioxynaphtalin, Gaultheriaöl, $C_6H_4(OH).COOCH_3$, und Salol, $C_6H_4(OH).COOC_6H_5$, für letzteres auch das zu seiner Herstellung erforderliche Gemisch von Salicylsäure, Phenol und Chlorid. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht, wie bei Salicylsäure und Phenol beschrieben ist. — Resorcindisalicylat, $C_6H_4(CO_2.C_6H_4.OH)_2$, wird dargestellt durch Behandlung der Schmelze von 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid bei ungefähr 120°. Das Produkt erstarrt glasartig und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen. Das Monosalicylat des Resorcins gewinnt man durch Erwärmen von 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Stoffe nicht zusammenzuschmelzen, sondern in Toluol aufzulösen. Das entstehende Resorcinmonosalicylat ist etwas verunreinigt durch Disalicylat. Man trennt beide durch Alkohol oder Toluol. — Disalol, $C_6H_4.OH.COOC_6H_4.COOC_6H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein geschmolzenes Gemisch äquivalenter Mengen Salol und Salicylsäure oder von 2 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Phenol. In letzterem Falle muss natürlich die Menge des anzuwendenden Phosphoroxychlorids verdoppelt werden. Das flüssige Reactionsprodukt wird mit Sodalösung gewaschen und mit heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Alkohols fällt das Disalol als Oel aus. — Ersetzt man hierbei das Salol durch Gaultheriaöl, so erhält man Gaultheriasalol,



$$C_6H_4.OH.COOC_6H_4.COOCH_3,$$

welches noch besser sich darstellen lässt durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natrium und Gaultheriaöl. 2 oder 4 Mol. des Natriumsalicylats werden mit 2 Mol. Gaultheriaöl und etwas Benzol gemengt. Hierauf wird 1 Mol. Phosphoroxychlorid hinzugegeben und die Reaction durch Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Man behandelt das Reactionsprodukt mit Sodalösung, wodurch etwaige freie Salicylsäure in wässerige Lösung geht. Das Gaultheriasalol gewinnt man nach dem Abdestilliren des Benzols durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Desselben Verfahrens bedient man sich mit Vortheil bei

der Darstellung der Nitrosalole aus Nitrosalicylsäuren und Phenolen oder Nitrophenolen. Man erhitzt z. B. 4 Mol. nitrosalicylsauren Natriums und 2 Mol. Phenol mit Benzol und 1 Mol. $POCl_3$ im Wasserbade, filtrirt von abgeschiedener Nitrosäure ab, destillirt aus dem Filtrat das Benzol ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die Eigenschaften der so dargestellten Verbindungen entsprechen den der Salole. Die Schmelzpunkte einer der wichtigsten Salole sind:

Salol, $C_6H_4(OH).COO(C_6H_5)$	Schmelzpunkt	43°
α-Naphtylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO(C_{10}H_7)$ . . .	"	83°
β-Naphtylsalicylat, $C_6H_4(OH)COO(C_{10}H_7)$ . . .	"	95°
Resorcinmonosalicylat, $C_6H_4(OH)COO.C_6H_4OH$.	"	141°
Resorcindisalicylat, $C_6H_4(COO.C_6H_4.OH)_2$ . . .	"	111°
Gaultheriasalol, $C_6H_4(OH)COO.C_6H_4.COOCH_3$ . .	"	86°
Pyrogallylsalicylat, $C_6H_4(OH).COO.C_6H_3(OH)_2$.	"	41°
Phenyl-α-Oxynaphtoat, $C_{10}H_6(OH)COO.C_6H_5$ . .	"	96°
Phenylorthonitrosalicylat, $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_5 & (1)\\ OH & (2)\\ NO_2 & (3)\end{cases}$.	"	102°
Phenylparanitrosalicylat, $C_6H_3\begin{cases}COOC_6H_5 & (1)\\ OH & (2)\\ NO_2 & (3)\end{cases}$.	"	152°
p-Nitrophenylsalicylat, $C_6H_4\begin{cases}COO.C_6H_4.NO_2\\ OH\end{cases}$.	"	148°
Thymolsalicylat, $C_6H_4\begin{cases}COO.C_{10}H_{13}\\ OH\end{cases}$	flüssig	
Disalol, $C_6H_4\begin{cases}COO.C_6H_4.COO(C_6H_5)\\ OH\end{cases}$	"	
β-Naphtol-α-Oxynaphtoat $C_{10}H_6(OH)COO.(C_{10}H_7)$	Schmelzpunkt	138°
β-Naphtohydrochinonsalicylat, $\left(C_6H_4{<}{COO \atop OH}\right)_2 C_{10}H_6$	"	137°
Phenylresorcincarbonsäureester, $C_6H_3{<}{COOC_6H_5 \atop (OH)_2}$	"	146°

Alle diese Verbindungen sollen als Arzneimittel verwendet werden.

Antifebrin (Acetanilid) und Phenacetin unterscheiden sich nach C. Schwarz[1]) in folgender Weise:

Antifebrin	Phenacetin
1. Wird Antifebrin mit Natronlauge gekocht, so schmilzt dasselbe und es erscheinen an der Oberfläche der Flüssigkeiten ölige Tropfen, welche längere Zeit sichtbar bleiben.	Wird Phenacetin in derselben Weise behandelt, so löst sich nur ein ganz geringer Theil ohne Bildung öliger Tropfen in der Natronlauge auf, der sich nach dem Erkalten in der ursprünglichen Krystallform vom Boden des Reagircylinders absetzt.
2. Wird Antifebrin mit Natronlauge erhitzt, so tritt auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und nach nochmaligem Erhitzen der höchst widrige, aber charakteristische Geruch nach Phenylcarbylamin auf (Isonitrilreaction).	Phenacetin gibt unter diesen Bedingungen die Isonitrilreaction nicht, der Geruch, der hierbei auftritt, ist ein nicht unangenehm aromatischer.

1) Pharm. Ztg. 1888 S. 364.

Antifebrin	Phenacetin
3. Wird Antifebrin mit Natronlauge erhitzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, so wird nach dem Verdampfen des Aethers ein Rückstand erhalten, welcher auf Zusatz von etwas Wasser, eines Tropfens verflüssigter Carbolsäure und etwas filtrirter Chlorkalklösung (1 : 10) eine blaugrüne Farbe annimmt, die durch einen Tropfen Salzsäure zwiebelroth gefärbt wird und nach dem Uebersättigen von Ammoniak die ursprünglich blaue Farbe wieder annimmt (Indophenolreaction).	Wird Phenacetin in derselben Weise behandelt, so bleibt ein Rückstand, welcher auf Zusatz eines Tropfens verflüssigter Carbolsäure und filtrirter Chlorkalklösung eine kirschrothe Farbe annimmt, die weder durch Salzsäure noch Ammoniak eine Veränderung erleidet.

Für die Erkennung von Acetanilid empfiehlt Th. Salzer[1]) folgende Reaction: 0,1 Grm. Acetanilid in 3 Kubikcentim. Salzsäure gelöst, gibt bei Ueberschichtung mit wenig Chlorkalklösung eine milchige Trübung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet; nach einiger Zeit scheidet die Mischung weisse seidenglänzende Nadeln ab.

Für die Unterscheidung von Acetanilid und Phenacetin gibt E. Ritsert[2]) folgende Reactionen: Wenn 1 Kubikcentim. der Säurelösungen, welche 1 Proc. Acetanilid bez. Phenacetin enthalten, mit 1 bis 2 Tropfen nebenstehender Reagentien allmählich vermischt werden, so treten folgende Färbungen auf:

In	Acetanilid	Phenacetin	Mischung gleicher Theile Acetanilid und Phenacetin
A. Salzsäurelösung conc. Chlorwasser	kornblumenblau, nach 5 Minuten verschwindend, aber auf Zusatz von 2 Tropfen Chlorwasser wieder hervortretend	rosa, nach 5 Minuten rubinroth, wird durch 2 weitere Tropfen Chlorwasser in hellere Nüancen übergeführt	dunkelblau, nach 5 Minuten in violett übergehend
Chlorkalklösung 5proc.	wie bei Chlorwasser	wie bei Chlorwasser	wie bei Chlorwasser
Permanganatlösung 1proc.	klare grüne Lösung	violett, welches in rubinroth übergeht	blauviolett, in dunkelrubinroth übergehend
Chromsäurelösung 3proc.	gelb, in dunkelgrün übergehend, durch KOH dunkelblau ausgefällt	tiefblau, geht allmählich in tief rubinroth über	dunkelblau, nach $^1/_4$ Stunde blaugrün

1) Pharm. Ztg. 1888 S. 364; Pharm. Centralh. 1888 S. 479.
2) Pharm. Ztg. 1888 S. 341 u. 383.

In	Acetanilid	Phenacetin	Mischung gleicher Theile Acetanilid und Phenacetin
B. Concentrirte HCl-Lösung zehnfach verdünnt			
Chromsäurelösung 3proc.	citronengelb	gelbliche Farbe geht in tief rubinroth über	tief rubinroth
C. Schwefelsäure verdünnt Chlorwasser oder Chlorkalklösung	kornblumenblau	rubinroth	violett
Permanganatlösung 1proc.	gelb, in grün und dunkelgrün übergehend	von blauviolett allmählich alle violetten Nüancen durchmachend bis zu rubinroth	tief blauviolett
Chromsäure 3proc.	gelb, immer dunklere Nüancen annehmend, nach 5 Minuten blaugrün. Mit KOH wird die blaugrüne Färbung blauviolett unlöslich ausgefällt	sogleich tief blauviolett, allmählich in rothviolett, nach 10 Minuten in rothbraun übergehend	rubinroth, rasch in sattes blauviolett übergehend

Acetanilid wird als solches erkannt: 1. 1 Kubikcentim. der erkalteten, vorher bis zum Kochen erhitzten Lösung in conc. Salzsäure erhält durch allmähliches Versetzen mit 5 Tropfen frischem Chlorwasser eine dunkel kornblumenblaue Färbung, welche nach etwa 5 Minuten wieder verschwindet, aber durch Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasser sofort wieder hervorgerufen wird; 2. 1 Kubikcentim. derselben Lösung mit 6 bis 7 Tropfen einer Chlorkalklösung (1:200) nach und nach versetzt, zeigt ebenfalls eine dunkel kornblumenblaue Färbung; 3. 1 Kubikcentim. derselben Lösung mit 1 bis 2 Tropfen Permanganatlösung versetzt, gibt eine klare grüne Lösung; 4. 1 Kubikcentim. derselben Lösung mit 1 bis 2 Tropfen einer 3proc. Chromsäurelösung versetzt, färbt sich anfangs gelblich grün, nach 5 Minuten trüb dunkelgrün; auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich unlöslicher dunkelblauer Farbstoff aus. — Verunreinigung durch Phenacetin wird auch in Spuren nachgewiesen, wenn man die mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnte salzsaure Lösung mit einigen Tropfen einer 3proc. Chromsäurelösung versetzt. Ist Phenacetin vorhanden, so entsteht eine rubinrothe Färbung, ist dagegen Acetanilid rein, so bleibt die Lösung klar gelblich.

Zum Nachweis von Saccharin in Lösungen dampft

D. Lindo[1]) einen Theil derselben in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne, mischt den Rückstand mit einem Ueberschuss an Salpetersäure und fügt ein nicht zu kleines Stück Kaliumhydrat und 1 bis 2 Tropfen Wasser hinzu, ohne die Schale von dem Bade zu entfernen. Wird diese jetzt geneigt, so sieht man blaue, violette, purpurne und rothe Streifen von dem Kalistücke aus nach unten fliessen. Die Schönheit der Reaction wird erhöht, wenn man für das Wasser 50proc. Alkohol anwendet. Die Reaction ist nicht sehr empfindlich, da weniger wie 0,5 Milligrm. nicht mehr nachgewiesen werden können. — Wird Antipyrin in einem Porzellantiegel mit conc. Salpetersäure so lange erhitzt, bis eine Einwirkung beginnt, und zieht man dann die Flamme zurück, so erscheint der Tiegelinhalt, nachdem die Reaction aufgehört hat, purpurroth gefärbt. Fügt man Wasser hinzu und filtrirt, so erhält man ein schön roth gefärbtes Filtrat, während der Filterrückstand violett erscheint. — Zum Nachweis von Antifebrin genügt eine äusserst kleine Menge der festen Substanz. Dieselbe wird im Porzellantiegel mit wenig conc. Schwefelsäure so lange erhitzt, bis sich stark Säuredämpfe entwickeln. Man lässt erkalten, fügt etwas Wasser hinzu und eine sehr verdünnte Nitritlösung. Zum Nachweis der gebildeten Verbindung dient Thymol, Carbolsäure, α-Naphtol.

Das Verfahren zum Nachweis von Saccharin von D. Lindo ist in folgender Weise vereinfacht[2]): Die Probe wird mit concentrirter Salpetersäure versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade abgedampft. Man lässt erkalten, versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat in 50proc. Alkohol, breitet die Flüssigkeit in der Schale aus und erwärmt diese möglichst gleichmässig mit einer Lampe. Die Farben, welche nun bei Anwesenheit von Saccharin entstehen, sind noch mannigfaltiger als bei dem alten Verfahren. Nach dem Erkalten und Wiedererhitzen entstehen die Farben abermals, jedoch nicht in der gleichen Stärke.

Zur Erkennung von Benzoësäuresulfinid, sog. Saccharin, empfiehlt E. Börnstein[3]) folgendes Verfahren. Eine kleine Menge Saccharin mit einem geringen Ueberschusse von Resorcin und wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Reagensglase erhitzt, färbt sich gelb, roth und dann dunkelgrün und geräth alsbald unter reichlicher Entwicklung von Schwefligsäure in starkes Aufwallen, das auch nach Entfernung der Flamme kurze Zeit anhält. Dieses Aufwallen ist noch ein- bis zweimal von neuem hervorzurufen, dann lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Alkali und erhält so eine Lösung, die im durchfallenden Lichte röthlich erscheint, im auffallenden aber eine starke grüne Fluorescens zeigt. Diese Reaction ist so empfindlich,

1) Chemic. News 58 S. 51.
2) Chemic. News 58 S. 155.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 165.

dass bei Anwendung von nur 0,001 Grm. Sulfinid die Flüssigkeit auf 5 bis 6 Liter und mehr verdünnt werden kann, ohne dass die leichte Erkennbarkeit der Fluorescenz im geringsten beeinträchtigt würde.

C. Hooker[1]) verwirft dieses Verfahren, weil Resorcin allein dieselbe Reaction gibt.

E. Börnstein[2]) hält das Verfahren dennoch für brauchbar, nur darf keine grosse Probe genommen werden. Man kann selbst schon mit 1 Milligrm. Sulfinids einigen Litern Lösung deutliche Fluorescenz ertheilen; bei Untersuchung von Nahrungsmitteln genügen 5 Milligrm. des trockenen Aetherrückstandes mit 10 Milligrm. Resorcin und nur 2 bis 3 Tropfen conc. Schwefelsäure für eine unzweifelhafte Reaction, während Resorcin allein mit Schwefelsäure erhitzt erst in mehreren Decigrammen angewandt werden muss, um an der filtrirten Lösung einen grünlichen Schimmer vermuthen zu lassen. — Zur Ausführung der Reaction macht man es sich am besten zur Regel, die Erhitzung mit Schwefelsäure, Verdünnung mit Wasser und Uebersättigung mit Alkali in demselben Reagensrohr von etwa 25 Kubikcentim. Inhalt auszuführen. Dabei verräth sich dann die Anwesenheit der gesuchten Verbindung auch schon durch die plötzlich auftretende Grünfärbung der wenig verdünnten, unfiltrirten und im auffallenden Lichte zu betrachtenden Flüssigkeit im Augenblick des Umschlages aus der sauren in die alkalische Reaction, eine Erscheinung, die man bei Benutzung reinen Sulfinids bei einiger Aufmerksamkeit schon mit 1, in jedem Falle aber mit 2 Milligrm. deutlich beobachten kann. Diese Farbenwandlungen zeigten von allen in der Richtung untersuchten Verbindungen ausser dem Sulfinid nur noch Phtalsäureanhydrid und Phtalimid.

Die Aether des Benzoesäuresulfinides untersuchte R. N. Brackelt[3]), — C. Fahlberg[4]) die Sulfamincarbonsäure.

Zur Bestimmung der in Salicylsäure vorhandenen homologen Säuren verwendete A. B. Prescott und E. Ewell[5]) folgendes maassanalytische Verfahren: Das Moleculargewicht der homologen Säuren im Vergleiche mit der Salicylsäure beträgt:

Salicylsäure (Hydroxybenzoësäure) $C_6H_4 . OH . CO_2H = 137,6$
Hydroxytolulsäuren $C_7H_6 . OH . CO_2H = 151,6$
Hydroxyxylolsäuren $C_8H_8 . OH . CO_2H = 165,5$

Von diesen erfordern zur Neutralisirung unter Bildung monobasischer Salze an Normalalkalilösung:

1 Grm.	Salicylsäure	726,3 Kubikcentim.
1 „	Hydroxytolulsäure . .	659,4 „
1 „	Hydroxyxylolsäure . .	603,8 „

1) Journ. Frankl. Inst. 127 S. 61.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3396.
3) Amer. Chem. Journ. 9 S. 406.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 242.
5) Pharm. Rundschau 1888 S. 247.

Bei der Anwendung der acimetrischen Bestimmungsweise kann angenommen werden, dass die Hydroxytolulsäuren = 151,6 dem Gesammtgehalte der Salicylsäure an Säuren mit höherem Moleculargewicht entsprechen. Zur Neutralisation von 1 Grm. der Säure würde daher von der Normalalkalilösung erforderlich sein: für Hydroxytolulsäure 66,9 Kubikcentim. weniger als für reine Salicylsäure, für Hydroxyxylolsäure 122,5 Kubikcentim. weniger als für reine Salicylsäure. — 1 Proc. einer Hydroxyxylolsäure würde daher 1,8 Proc. einer Hydroxytolulsäure entsprechen. Die Sättigungszahl der Salicylate von einer aus Carbolsäure dargestellten Salicylsäure wird daher für jedes Gramm der darin enthaltenen Säure betragen:

für reine Salicylsäure	726,3	Kubikcentim.	Normal-Alkali
für Salicylsäure mit			
10 Proc. Hydroxytolulsäure-Gehalt	719,6	"	"
20 Proc. Hydroxytolulsäure-Gehalt	712,4	"	"

Bei den unternommenen Titrationen erwiesen sich Kali- und Natron-Normallösungen gleich brauchbar und Phenolphtaleïn als Indicator, während Lackmus unbrauchbar ist. — Die Titration geschah durch Eintragen von etwa 0,2 Grm. der zu prüfenden und zuvor völlig ausgetrockneten Säure in ein tarirtes Becherglas; ohne zuvorigen Zusatz von Wasser zur Lösung wurden einige Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung hinzugefügt und alsdann die Normalalkalilösung aus der Bürette bis zur nahezu erfolgten Neutralisation eingetragen. Dann wurde das Becherglas unter Umrühren bis zur Vervollständigung der Lösung erwärmt, die Wandungen mittels der Spritzflasche mit wenig Wasser abgespült und die Titration vollendet. — Bei dem Trocknen der Salicylsäure ergab sich, dass ein festes Gewicht bei 65° erhalten werden konnte, während bei 70 bis 75° ein weiterer Gewichtsverlust eintrat. — Dieselbe acidimetrische Bestimmung mit einer aus Wintergrünöl dargestellten reinen Salicylsäure ergab ein der berechneten Menge von Normalalkali entsprechendes Resultat = 726,3 Kubikcentim. für 1 Grm. Säure, während dieselbe Bestimmungsweise mit einer Handelssalicylsäure im Durchschnitt 714,3 Kubikcentim. Normalalkali erforderte, entsprechend einem Gehalte von 15 bis 20 Proc. auf Hydroxytolulsäure berechneten höheren homologen Säuren.

Herstellung von α-Pyridylacrylsäure und α-Pyridylmilchsäure. Nach C. F. Böhringer und Söhne (D. R. P. Nr. 42 987) lassen sich α-Picolin und seine Abkömmlinge mit Chloral, Bromal und ähnlichen Stoffen condensiren, wobei Substanzen entstehen, die nach der allgemeinen Formel $Py.CH_2.CH(OH).C(Hal)_3$ zusammengesetzt sind. In dieser Formel bedeutet Py irgend einen Pyridinrest und Hal ein Halogen. — Solche halogenhaltige Verbindungen gehen bei der Behandlung mit ätzenden und kohlensauren Alkalien, mit Erdalkalien, z. B. Aetzbaryt u. s. w., theils in wässeriger, theils in alkoholischer Lösung in Salze von Säuren der Pyridinreihe über. — Aequivalente Mengen α-Picolin und Chloral geben z. B. in der Kälte ein krystallisirtes weisses

Additionsprodukt, welches bei etwa zehnstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade in ein Condensationsprodukt übergeht, welches sich als salzsaures Salz besonders leicht isoliren lässt. Das salzsaure Salz ist nach der Formel $C_5H_4N . CH_2 . CH(OH) . CCl_3, HCl$ zusammengesetzt; aus Wasser oder absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet es grosse weisse Nadeln, die bei 201 bis 202° schmelzen. Mit kohlensaurem Natron lässt sich daraus in der Kälte die freie Base $C_5H_4N . CH_2 . CH(OH) . CCl_3$ abscheiden, welche aus verdünntem Alkohol in weissen sechsseitigen Tafeln krystallisirt, die bei etwa 86 bis 87° schmelzen. — Diese Base kann man auch direkt aus dem rohen Condensationsprodukt isoliren, wenn man dasselbe mit Wasser auswäscht und dann z. B. aus ätherischer Lösung auskrystallisiren lässt. Erwärmt man das Condensationsprodukt mit starker alkoholischer Kalilauge, so wird es schon bei Wasserbadtemperatur unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt und man hat nun α-pyridylacrylsaures Kali in der alkoholischen Lösung, welches sich durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in das salzsaure Salz der α-Pyridylacrylsäure verwandeln lässt. Man gewinnt das Salz durch Filtriren und Eindampfen der alkoholischen Lösung und kann es durch Krystallisiren aus mit Salzsäure angesäuertem Alkohol oder Wasser in weissen Nadeln erhalten. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes lässt sich durch Alkalien die freie α-Pyridylacrylsäure $C_5H_4N . CH . CH . COOH$ abscheiden. Dieselbe ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus häufig in sternförmig gruppirten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 202 bis 204°. Kocht man hingegen 10 Th. des Condensationsproduktes mit 15 Th. kohlensaurem Kali und 150 Th. Wasser, bis beinahe vollständige Lösung erfolgt ist, wobei sich die Flüssigkeit bräunt, und filtrirt von einigen verharzten Nebenprodukten ab, so befindet sich in der wässerigen Lösung nunmehr α-pyridyl-α-milchsaures Kali. Man isolirt dasselbe durch Eindunsten und Extraction mit absolutem Alkohol, welcher das Salz leicht löst. Daraus lässt sich die freie α-Pyridyl-α-Milchsäure $C_5H_4N . CH_2 . CH(OH) . COOH$ nach bekannter Methode isoliren; z. B. man verwandelt es in das schwer lösliche Kupfersalz und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff. Aus der filtrirten und eingedunsteten Flüssigkeit scheidet sich die α-Pyridyl-α-Milchsäure in krystallisirtem Zustande aus. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, erscheint sie in weissen Prismen, die bei 124 bis 125° schmelzen.

Organische Farbstoffe.

A. *Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende Farbstoffe.*

Praktische Leistungen der chemischen Forschung auf dem Gebiete der Farbenchemie bespricht H. v. Perger[1]).

1) Wochenschr. d. niederösterr. Gew. 1887 S. 52. — Er macht u. a. folgende geschichtliche Bemerkungen:
Die Anwendung des Krapps und der indigohaltigen Pflanzen lässt sich bis

Brasilin, dessen Methylirung untersuchten C. Schall und G. Dralle[1]).

Westafrikanischer Indigo. C. Rawson und E. Knecht[2]) untersuchten verschiedene Indigoproben, von denen die erste aus zusammengeballten Massen von 5 bis 10 Centim. Durchmesser bestand, welche dunkel braun bis dunkel schmutzig blau gefärbt waren. Ehe die Indigotinbestimmung vorgenommen werden konnte, musste erst ein in Wasser löslicher, an Menge ziemlich beträchtlicher, brauner Farbstoff entfernt werden. Die Analyse ergab:

Indigotin		0,51
Feuchtigkeit		14,75
Organische Substanz	in H_2O löslich	23,50
	in H_2O unlöslich	51,13
Asche		10,11

Ausserdem enthielt die Probe eine bemerkenswerthe Menge eines in Wasser unlöslichen, in conc. Schwefelsäure leicht löslichen, grünen

in die ältesten Zeiten der morgenländischen Völker zurück verfolgen; diese echtesten aller organischen Farbstoffe überdauerten sogar die Völkerwanderung, den Nullpunkt der Civilisation.

Im vierzehnten Jahrhundert gewann die Orseille in Italien Bedeutung; ihre Bereitung und Verwendung blieben durch ein volles Jahrhundert Geheimniss!

Nur langsam schritt die Kunst des Färbens vom Orient über Italien und Spanien nach Frankreich, England und Deutschland vor.

Im Jahre 1594 verhängte der Reichstag zu Regensburg die Todesstrafe auf die Einfuhr des Indigo's, und 1609 folgte mit einem ähnlichen Verbot Frankreich, nachdem schon früher Englands Herrscher ihren Schutz der heimischen Waidaristokratie angedeihen liessen, deren Macht wohl am besten durch die Thatsache erwiesen erscheint, dass ein französischer Waidbauer im Jahre 1526 für den in Spanien gefangen gehaltenen König Franz I. Caution leistete.

Zu Beginn des siebzehnten Jahrhunderts kannte man zehn organische Farbstoffdroguen: Waid, Indigo, Krapp, Safflor, Galläpfel, Eichenrinde, das heimische gelbe Färberkraut, Kermes, Brasilienholz und vielleicht die 1518 in Mexico aufgefundene Cochenille.

Welcher Zufall spielte früher bei der Auffindung von Farbstoffen und Färbemethoden mit! Es sei hier nur beispielsweise an die Entdeckung des Cochenille-Scharlachs durch Corn. Drebbel, an die Auffindung der Bildung des Berlinerblaus durch Diesbach (1704) erinnert.

1749 veröffentlichte Macquer eine Methode, Gewebe mit Eisenvitriol und gelbem Blutlaugensalz blau zu färben; erst 1737 wurde die Einfuhr des Indigo freigegeben und ein neuer Fortschritt war durch Barth's Auffindung der ersten Sulphonsäure, der des Indigo, gemacht worden. Zehn Jahre später wurde die Vitriolküpe gefunden.

Wie viele Farbstoffe standen Hocke 1696 zu Gebote, als er der Akademie der Wissenschaften zu London die ersten wasser- und seifenechten, bedruckten Zeuge vorlegte, der ersten Schweizer Baumwollstoff-Druckerei, der ersten Kattundruckerei (1698) zu Augsburg und selbst noch, ein Jahrhundert später, der Fabrik zu Cosmanos-Josefsthal, welche 1793 Josef Leitenberger vom Grafen Bolza übernommen hat?

Und doch war damals schon die „Türkischrothfärberei“ bekannt: der Krappbau begann sich zu verbreiten; 1788 war aus dem Indigo durch Hausmann die Pikrinsäure dargestellt worden; Scheele hatte das Murexid entdeckt (1776).

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3009.
2) Journ. Colour. 1888 S. 66.

Farbstoffes, der auch noch von Natronlauge und Anilin leicht gelöst wurde. Rawson und Knecht halten den grünen und braunen Farbstoff für das Ergebniss einer Nebengährung, welche gleich bei dem Beginne der Herstellung eingetreten sein soll. — Drei andere Proben aus der Gegend von Lagos enthielten ebenfalls nur geringe Mengen Indigotin. Einige andere Proben waren durch einen hohen Indirubingehalt bemerkenswerth; auch war die sonstige Zusammensetzung von der der ersten Proben sehr verschieden. Die Analyse einer solchen Probe ergab:

Wasser	7,50
Indigotin	39,12
Indirubin	4,75
Fremde organische Stoffe . .	29,17
Asche	19,46

Indigobestimmung. Soll das im käuflichen Indigo enthaltene Indigotin durch Schwefelsäure gelöst und durch Oxydationsmittel titrirt werden, so verfährt man nach Ch. Rawson[1]) in folgender Weise: 1 Grm. der zu unfühlbarem Pulver geriebenen Probe wird in einem kleinen Mörser mit dem gleichen Gewicht Glaspulver vermischt und in einen Porzellantiegel gebracht, welcher 20 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. enthält, welche während des Eintragens fortwährend umgerührt wird. Nachdem der Mörser durch etwas Glaspulver gereinigt und dieses ebenfalls in den Tiegel gebracht ist, setzt man denselben in einem Dampfbade einer Temperatur von 90° eine Stunde lang aus und verdünnt den Inhalt zu 1 Liter. — Das gesammte Indigotin ist als Indigotinschwefelsäure in Lösung gebracht. Die Uebereinstimmung der durch Titration der Lösungen erhaltenen Resultate ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Dauer der Erhitzung	Indigotingehalt. Proc.		
	Java	Kurpah	Madras
1 Stunde bei 90°	68,50	46,75	37,35
2 Stunden „ 90°	68,05	—	36,70
24 „ „ 15°	68,25	47,10	37,15

Die Lösung der Indigotinschwefelsäure muss filtrirt werden. Zur Titration derselben dienen Chlorwasser, Lösungen von Kaliumchromat und Permanganat. Die Resultate, welche auf diese Weise erhalten werden, sind zu hoch, da ausser dem Indigotin noch theilweise Indigbraun und Indigroth mitbestimmt und als Indigotin berechnet werden. Zur Erzielung genauer Resultate versetzt Rawson 50 Kubikcentim. der Indigotinschwefelsäurelösung mit 32 Grm. Chlornatrium, lässt die Mischung 2 Stunden lang stehen und sammelt das indigotinschwefelsaure Natrium auf einem Filter. Der Niederschlag wird, nachdem derselbe

1) Chemic. News 57 S. 7 u. 60; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 120.

mit 50 Kubikcentim. Chlornatriumlösung ausgewaschen ist, durch heisses Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit 1 Kubikcentim. Schwefelsäure versetzt, durch 300 Kubikcentim. Wasser verdünnt und mit Kaliumpermanganatlösung titrirt. Diese Lösung enthält 0,5 Grm. im Liter und ist gegen reines Indigotin eingestellt. — Bei 1 Grm. Indigo ist dem Resultat etwa 8 Milligrm. Indigotin zuzurechnen, da das indigotinsaure Natrium in Salzlösung nicht ganz unlöslich ist. Eine Probe ergab bei direkter Titration 43,5 Proc. Indigotin, nach dem Aussalzen u. s. w. nur 39,7 Proc. — Die von Ullgren vorgeschlagene Titration mit Blutlaugensalz ist weniger empfehlenswerth. Sie lässt die Endreaction nicht so scharf erkennen und gibt weniger genaue Resultate wie Permanganat. — Rawson empfiehlt das Müller'sche Verfahren, die Indigotinschwefelsäure durch Thiosulfat zu bestimmen. Bei einiger Uebung ist dasselbe leicht und schnell auszuführen und gibt gute Resultate, um so mehr, als Indigroth und Indigbraun nicht mit titrirt werden. Enthält die Indiglösung jedoch Eisenoxyd, was bei geringeren Indigosorten der Fall ist, so erhält man zu hohe Zahlen. Beim Einstellen der Hyposulfitlösung gegen ammoniakalisches Kupfersulfat dient, wie Bernthsen zuerst angegeben hat, Indigcarminlösung als Indicator. — Durch Sublimation lässt sich der Gehalt an Indigotin nicht genau ermitteln. Rawson verfuhr nach T. Lee's Angaben. Während einige der gefundenen Werthe, wie Tabelle S. 662 zeigt, den wirklichen Werthen sehr nahe kommen, sind die ersteren im Allgemeinen zu niedrig, bei den minderwerthigen Indigosorten jedoch zu hoch. Unter sich stimmen die Resultate mehrerer Bestimmungen einer Probe ziemlich gut überein. — Die Verfahren, welche auf der Reduction des Indigotins in alkalischer Lösung beruhen, haben alle den Zweck, Indigweiss herzustellen und dieses durch Einleiten von Luft wiederum zu oxydiren. Sie geben durchweg gute Resultate. Rawson hat das von Crace-Calvert angegebene Verfahren, Reduction durch Eisensulfat und Natriumhydrat, in folgender Weise vereinfacht: 1 Grm. Indigo, 2 Grm. Eisensulfat und 5 Grm. Natriumhydrat werden mit 1 Liter Wasser in eine Flasche gebracht, deren Kork 3 Löcher besitzt. Durch 2 derselben tritt Wasserstoff ein und wieder aus, während durch das dritte ein Theil der Lösung nach beendigter Reduction abgezogen wird. Die Flasche wird $1^1/_2$ Stunden nahe dem Siedepunkt der Flüssigkeit erwärmt und während dieser Zeit Wasserstoff durchgeleitet. Nachdem sich der unlösliche Antheil auf dem Boden abgesetzt hat, zieht man 500 Kubikcentim. der klaren Flüssigkeit ab, oxydirt das darin enthaltene Indigweiss, indem man Luft durchleitet, versetzt mit einem Ueberschuss an Salzsäure, lässt den Niederschlag absitzen, gibt die klare Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter und wäscht den Niederschlag durch Abgiessen mit heissem Wasser. Darauf zieht man denselben mit heissem Alkohol aus, löst auf diese Weise etwa mit niedergeschlagenes Indigroth auf, lässt erkalten und bringt den Niederschlag auf das gewogene Filter, wäscht mit 80 Proc. Alkohol, trocknet bei 100° und wiegt das Indigotin. — Rawson's Verfahren: Reduction durch Natriumhyposulfit und

Kalk. 1 Grm. Indigo wird mit Wasser zu einer Paste verrieben und in eine Flasche gebracht, welche 500 bis 600 Kubikcentim. Kalkwasser enthält. Der Kork enthält 4 Oeffnungen; durch 2 derselben wird der Wasserstoff ein- und weggeleitet, die dritte enthält einen Scheidetrichter, die vierte eine verschlossene Röhre. Man leitet das Gas durch, erhitzt auf 80° und lässt mit Hülfe des Trichters 100 bis 150 Kubikcentim. Hyposulfitlösung in die Flasche fliessen. Nach einigen Minuten, wenn die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, erhitzt man $^1/_2$ Stunde lang bis nahe zum Siedepunkt, lässt die ungelösten Stoffe absitzen und zieht mit Hülfe des einen Rohres 500 Kubikcentim. der klaren Flüssigkeit ab. Nun wird dieselbe durch Einleiten von Luft oxydirt und dann mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, um etwa mit niedergeschlagenen kohlensauren Kalk aufzulösen. Der Niederschlag, welcher auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen wird, besteht aus Indigotin und Indigroth. Dieses kann durch Alkohol ausgezogen und allein gewogen werden. Die geringe Löslichkeit des Indigotins in Alkohol ist zu berücksichtigen, indem man von dem Gewicht des Indigroths, bei 1 Grm. Substanz, 1 Milligrm. in Abzug bringt. Rawson hält auf Grund der Analysen (s. Tabelle) das letzte Verfahren für das einzige, welches wirklich genaue Resultate liefert.

Verfahren	Java		Bengal a		Bengal b		Oude		Kurpah		Madras	
	Grenzwerthe											
Permanganat: direkt	76,05	76,32	66,68	66,76	62,32	62,85	49,86	50,22	47,15	47,15	39,30	39,92
Permanganat: n. d. Fällen d. NaCl	73,27	73,82	63,50		57,30	57,74	44,90		42,90	43,30	37,40	
Hyposulfit (Volumetrisch)	68,05	68,92	58,86	59,52	55,21	55,84	43,08	43,28	42,32	42,72	36,56	37,35
Sublimation	60,69	61,03	57,12	57,95	48,22	50,50	41,25	41,96	41,48	42,37	38,52	40,42
Reduction m. Eisensulfat u. Natriumhydrat	67,82	68,50	58,12	59,43	53,59	56,03	44,50		40,88	41,75	33,88	34,95
Reduction m. Hyposulfit u. Kalk: Indigotin	68,65	69,25	58,89	59,35	55,92	56,64	42,99	43,65	42,15	42,79	34,98	35,42
Reduction m. Hyposulfit u. Kalk: Indigoroth	4,01	4,50	3,24	3,84	2,60	3,00	3,42	3,93	2,25	2,52	3,75	4,12

Indigountersuchung. H. Cooley[1]) bestimmte den Indigotingehalt verschiedener Indigoproben nach den in der folgenden Zusammenstellung benannten Verfahren. Demnach sollen die Verfahren von Lee, Fritsche und Norton die besten Resultate ergeben. Die Oxydationsverfahren von Mc Kinley, Allgreen und Rawson geben zu hohe und das Spectrophotometer zu niedrige Ergebnisse.

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 129.

Indigosorten	Spec. Gew.	Asche	Lee	Fritsche	Norton	Mc Kinley	Allgreen	Rawson	Spectrophotometer
Kurpah-Roth	1,529	21,20	45,40	45,28	45,48	—	—	—	25 bis 30
Guatemala	1,559	14,49	47,08	47,10	47,14	62,56	—	—	28 „ 40
Oude	1,427	7,02	52,58	52,72	51,53	52,50	54,80	51,88	22 „ 28
Bengal-Roth	1,391	6,41	55,99	53,79	53,13	62,16	—	64,10	39 „ 51
Kurpah-Blau	1,129	17,54	56,34	55,21	55,23	62,00	—	—	51 „ 55
Bengal-Blau	1,431	7,50	57,54	57,06	57,27	64,27	—	60,89	57,23
Watson I	1,292	6,50	59,42	59,55	59,32	—	—	—	58,65
Indogotin	—	—	94,88	99,10	98,44	—	—	—	—

Der Aschengehalt verschiedener Indigoproben betrug nach G. Heppe[1]) 0,56 bis 3,98 Proc.; eine dieser Aschen hatte folgende Zusammensetzung:

Kalk	10,75 Proc.
Magnesia	3,36
Eisenoxyd	5,89
Schwefelsäure	4,95
Phosphorsäure	9,52
Chlornatrium	4,41
Unlösliches	57,81

O. Korschelt in Zittau (D. R. P. Nr. 42 670) empfiehlt die Herstellung eines Blauholzextractes von bedeutend höherem Färbevermögen unter Zusatz von Boraten, Phosphaten oder Silicaten der festen Alkalien entweder zu dem Wasser, mit welchem das geraspelte Blauholz ausgezogen wird, oder zu der beim Ausziehen des geraspelten Blauholzes mit Wasser erhaltenen Flotte, oder endlich zum gewöhnlichen Blauholzextract, welcher vorher in wenig Wasser aufgelöst worden ist, und Concentration der so erhaltenen Lösung, sowie das Behandeln der concentrirten Lösung des Blauholzfarbstoffes bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit den erwähnten Zusätzen.

Blauholzgährung. Blauholz wird vor der Verwendung in der Färberei oder der Extractfabrikation einer Gährung (Fermentation) unterworfen, welche dadurch bewirkt wird, dass man das fein geraspelte Holz in nicht allzu dicken Schichten und unter häufigem Begiessen mit Wasser längere Zeit liegen lässt, wobei man, um allzu grosse Erwärmung und dadurch etwa veranlasste Zerstörung von Hämatoxylin zu vermeiden, öfter umwenden muss. Die Gährung dauert 2 bis 6 Wochen. Der Apparat von Dahl u. Co. in Barmen (D. R. P. Nr. 42 322) soll ermöglichen, den bei der bisherigen Verfahrungsweise nöthigen Aufwand an Zeit, Raum und Arbeit zu umgehen und ausserdem die Gefahr starker Erwärmung vollständig zu vermeiden. Durch stetige Zuleitung von 30° warmer, mit Feuchtigkeit gesättigter Luft wird unter fortwährendem Umrühren des geraspelten Holzes die Gährung in etwa 48 Stunden zu Ende geführt bezw. das Holz in die für die Färberei und Extractfabrikation ge-

1) Chem.-techn. Ztg. 1888 S. 774.

eignete Form gebracht. Der Apparat besteht aus einer eisernen Trommel und einem im Innern derselben concentrisch angebrachten, mit Siebwandung versehenen Cylinder [1]).

Zum Nachweis von Magenta in Orseille und Cudbear verwendet Ch. Rawson [2]) die Nichtfällbarkeit desselben durch basisch essigsaures Blei unter Zusatz von Ammoniak, während dadurch die sämmtlichen Pflanzenfarbstoffe vollständig niedergeschlagen werden. 1 bis 2 Grm. Cudbear oder die entsprechende Menge Orseille werden mit 50 Kubikcentim. Alkohol gekocht und dann mit 100 Kubikcentim. Wasser verdünnt. Zu der Mischung stetzt man 15 bis 20 Kubikcentim. einer Lösung von basisch essigsaurem Blei (spec. Gew. 1,25) und dann eine entsprechende Menge Ammoniak. Man filtrirt und wäscht den Niederschlag, falls die Magenta auch quantitativ bestimmt werden soll, mit einer Mischung von 1 Th. Ammoniak, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Wasser aus. Bei reinem Cudbear ist das Filtrat farblos, bei Anwesenheit von Magenta farblos bis blassroth, der Menge entsprechend. Setzt man der Flüssigkeit Essigsäure zu, so bleibt sie im ersten Fall wiederum farblos, während im zweiten die bekannte Mangentafärbung eintritt. Zu weiterem Nachweis kann man ein Stück Wolle in der Lösung färben und mit Salzsäure, Kalilauge und einem Gemisch von Salzsäure und Zinnchlorid behandeln. — Rawson hat durch dies Verfahren 1 Th. Magenta in 100 000 Th. Cudbear nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung der Magenta dient ein colorimetrisches Verfahren. Als Vergleichsflüssigkeit wird mit Essigsäure versetzte reine Magentalösung benutzt, welche im Liter 10 Milligrm. Farbstoff enthält.

Orseilleextractuntersuchung. Nach F. Breinl [3]) ist das Prüfungsverfahren von Liebmann und Studer (J. 1886. 456) zuverlässig zur Auffindung von Rosanilinfarbstoffen in Orseilleextracten. Breiln hat nun in nachfolgender Tabelle die Reactionen von Orseille, und den als Verfälschungsmittel derselben in Frage kommenden Theerfarbstoffen zusammengestellt. Die Reactionen sind in wässriger Lösung ausgeführt, nur die mit Bleiessig in 25proc. Alkohol. Die salzsaure Zinnchlorürlösung wurde durch Auflösen von 10 Grm. Zinnsalz ($SnCl_2 2H_2O$) in einem Gemenge von 50 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure und 50 Kubikcentim. Wasser bereitet und die Reactionen mit derselben in der Kochhitze ausgeführt. Alle übrigen Reactionen wurden in der Kälte vorgenommen. Kochsalz wurde in fester Form bis zur Sättigung zugesetzt. — Die concentrirte Schwefelsäure wird der Farbstofflösung am besten mit der Vorsicht zugegeben, dass sie sich in grösserer Menge am Boden des Reagenzglases ansammelt; dann treten an der Trennungsschicht beider Flüssigkeiten die Farbenreactionen sehr deutlich auf, und kann man bei einzelnen Farbstoffen in den höheren Schichten noch verschiedene

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *152.
2) Chemic. News 57 S. 165.
3) Mittheil. d. techn. Gewerbemuseums 1887 S. 37.

Uebergangsfarben bemerken, welche z. B. bei Safraninen sehr charakteristisch sind. — Die Salpetersäurereaction wird in der Weise ausgeführt, dass man die Farbstofflösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure möglichst rasch mischt und sofort beobachtet. Es ist dies deshalb nothwendig, weil die zu Anfang auftretenden Farbenerscheinungen nicht lange andauern und die Flüssigkeiten bald missfarbig-braun und endlich gelb werden. (Siehe Tabelle S. 666 u. 667.)

Die Entfärbung der Lackmuslösung in geschlossenen Gefässen wird nach R. Dubois[1]) durch Mikroorganismen veranlasst, welche durch Zusatz von Quecksilberchlorid oder durch Kochen getödtet werden. Da die entfärbte Lösung an der Luft sofort wieder blau wird, so wird der blaue Farbstoff durch die Fermentorganismen in geschlossenen Gefässen in eine sehr oxydirbare Leucoverbindung übergeführt.

Nach F. Bellamy[2]) kann die Wiederfärbung der entfärbten Lackmuslösung auch durch Licht bewirkt werden.

Blüthenfarbstoffe. T. L. Phipson[3]) untersuchte verschiedene im Faden gefärbte, aus China stammende Seidenstoffproben, von denen besonders gelbe, blaue und blassrothe von solchen nicht zu unterscheiden waren, die mit Magentafarben gefärbt sind. Spectralanalytisch untersucht, ergaben die gleichen Farben der chinesischen und der mit Anilinfarben hergestellten Proben die gleichen Linien. Nach genauen Ermittlungen will Phipson festgestellt haben, dass die chinesischen Stoffe vor dem Jahre 1849 gefärbt sind, also zu einer Zeit, wo die Herstellung und Verwendung der Anilinfarben noch nicht bekannt war. Mit Berücksichtigung der Thatsache, dass das Spectrum verschiedener Anilinfarben mit dem mancher Blüthenfarbstoffe übereinstimmt, glaubt Phipson, dass die Chinesen die Farbstoffe zum Färben von Seide direkt den Blüthen entnommen haben.

B. *Theerfarbstoffe.*

1. Farbstoffe der Benzolgruppe. Zur Darstellung von Pararosanilinen aus paranitrobenzylirten Basen und den Halogensalzen aromatischer Basen werden nach H. Baum (D. R. P. Nr. 41929) 250 Kilogrm. Paranitrobenzylanilin und 129 Kilogrm. salzsaures Anilin mit 25 Kilogrm. krystallisirten Eisenchlorürs gut gemischt oder eine entsprechende Menge einer concentrirten Lösung hinzugesetzt und diese Mischung alsdann 6 Stunden auf 125 bis 130° und endlich noch einige Zeit auf eine Temperatur von 140° erhitzt. Die Masse wird zuerst grasgrün und enthält alsdann einen in Sprit mit blauer Farbe löslichen Farbstoff; später wird dieselbe metallglänzend und ist fertig, sobald die grüngoldglänzende Masse beim Erkalten leicht bricht und sich in Sprit mit rein fuchsinrother

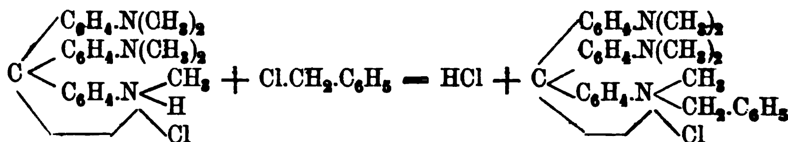
1) Bullet. de la soc. chim. 49 S. 963.
2) Journ. de pharm. et de chim. 18 S. 433.
3) Chemic. News 57 S. 203.

Name des Farbstoffes	Salzsaure Zinnchlorürlösung	Bleiessig 30° Bé.	Kochsalz	Natronlauge	Concentrirte Schwefelsäure	Concentrirte Salpetersäure	Concentrirte Salzsäure
Orseille-Extract (filtrirte Lösung)	entfärbt, bez. lichtgelb gefärbt	vollständig gefällt	geringe Ausscheidung, welche sich beim Waschen mit Kochsalzlösung auflöst	blauviolett	rothbraun	orangeroth	carmoisinroth
Fuchsin S.	dunkl. u. bläulicher gefärbt	theilweise gefällt	nicht ausgesalzen	vollständig entfärbt	braun, ohne Fluorescenz	wenig verändert	bläulicher gefärbt
Aus Fuchsinrückständen gewonnene Säurefarbstoffe Cerise S., Grenadin S., Nacarat S., Marron S. u. s. w.	desgl.	desgl.	desgl.	braune Färbung, heiss, fast vollständig entfärbt	braun, mit schwach grüner Fluorescenz	dunkler und bläulicher gefärbt	desgl.
Rothviolett IV. R. S. Bad. Anilin- u. Sodafabr.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	braun, ohne Fluorescenz	dunkler und gelblicher	unverändert
Orsellin R. u. Orsellin B. Höchster Farbwerke	intensiv blau violett gefärbt	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	bläulicher gefärbt	bläulicher gefärbt
Safranine	violett, später entfärbt	nicht gefällt	nahezu vollständig ausgesalzen	gelblicher gefärbt, kein Niederschlag	grün, blau, violett	blau	violett bis blau
Fuchsin (Diamant-)	gelbbraun, nach dem Erkalten lichter	desgl.	desgl.	rothvioletter Niederschlag	gelbbraun, ohne Fluorescenz	gelbbraun, ohne Fluorescenz	gelb
Aus Fuchsinrückständen gewonnene basische Farbstoffe: Cerise, Grenadin, Nacarat, Magenta u. s. w.	desgl.	desgl.	desgl.	brauner Niederschlag	gelbbraun, mit schwach grüner Fluorescenz	gelbbraun, mit stark grüner Fluorescenz	roth- bis gelbbraun, bei grossem Ueberschusse gelb

Actienges. f. A.	entfärbt	entfärbt	ständig ausgesalzen				ändert
Amaranth L. Casella & Co.	desgl.	desgl.	theilweise ausgesalzen	dunkl. u. gelblicher gefärbt	desgl.	fast unverändert	desgl.
Carmoisin B. Farbwerke Elberfeld	desgl.	desgl.	nahezu vollständig ausgesalzen	desgl.	desgl.	desgl.	rother Niederschlag
Azorubin S. Actienges. f. A.	desgl.	desgl.	desgl.	gelblicher gefärbt	desgl.	desgl.	orange gefärbt
Echtroth A. Bad. Anilin- u. Sodafabr.	desgl.	desgl.	vollständig ausgesalzen	gelbbraun gefärbt, conc. Lösung gelat.	desgl.	desgl.	gelbbrauner Niederschlag
Echtroth B. Bad. Anilin- u. Sodafabr.	desgl.	desgl.	desgl.	dunkler und gelblicher gefärbt	blau	desgl.	fast unverändert
Bordeaux B. Actienges. f. A.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Bordeaux G. Farbwerke Elberfeld	desgl.	desgl.	desgl.	dunkler und carmoisinroth gefärbt	desgl.	dunkelblauviolett	dunkelgelbbraune Färbung
Bordeaux B. X. und Bordeaux extra Farbwerke Elberfeld	desgl.	desgl.	desgl.	dunkler und gelblicher gefärbt	blaugrün	schmutzigbraun	rothbrauner Niederschlag
Tuchroth G. Oehler	desgl.	desgl.	desgl.	gelbbrauner Niederschlag	blau	blau, rasch in schmutzigviol. übergehend	fast unverändert
Tuchroth B. Oehler	desgl.	desgl.	desgl.	bordeaux-rother Niederschlag	desgl.	blau, langsam in violett übergehend	desgl.
Orseilleroth A. Bad. Anilin- u. Sodafabr.	desgl.	desgl.	desgl.	gelbbraune Färbung	desgl.	schmutzigviolett	bordeauxroth. Niederschlag
Orseilleroth B. Farbwerke Elberfeld	desgl.	desgl.	desgl.	gelblicher gefärbt u. theilweise gefällt	desgl.	orangeroth	violetter Niederschlag
Orsellin BB. Farbwerke Elberfeld	desgl.	desgl.	desgl.	dunkl. u. bläulicher gefärbt	desgl.	blau, rasch in viol. übergeh.	dunkelr. Färb. u. Niederschl.

Farbe löst, was gewöhnlich nach 10 bis 12 Stunden der Fall ist. Diese Schmelze wird nun wie die gewöhnliche Fuchsinschmelze ausgekocht oder noch besser mit der 10fachen Menge Wasser und 100 Kilogrm. Salzsäure gelöst, was beinahe ohne Rückstand der Fall ist, dann mit 100 Kilogrm. Kochsalz versetzt und erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich eine geringe Menge eines bläulich färbenden schmutzigen Farbstoffes aus, welcher abfiltrirt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Pararosanilin als Chlorhydrat. Dasselbe wird durch vorsichtiges Neutralisiren der Salzsäure ausgefällt und in bekannter Weise umkrystallisirt. Ersetzt man nun in obiger Vorschrift das Anilinsalz durch salzsaures Toluidin oder Xylidin, so erhält man die entsprechenden homologen Rosaniline. Den gleichen Zweck erreicht man durch Ersatz des Paranitrobenzylanilins durch seine Homologen, wie Paranitrobenzyltoluidin oder -Xylidin. Ersetzt man in gleicher Weise in obiger Vorschrift das salzsaure Anilin durch Halogensalze sekundärer aromatischer Amine, wie z. B. Monomethylanilin, Diphenylamin u. s. w., so erhält man die an einer Amidogruppe monosubstituirten Rosaniline als rothviolette bis violette Farbstoffe. Ersetzt man in obiger Vorschrift das Anilinsalz durch die Halogensalze tertiärer aromatischer Basen, so erhält man die an einer Amidogruppe disubstituirten Rosaniline. Ersetzt man weiter das Paranitrobenzylanilin durch tertiäre paranitrobenzylirte Aniline, wie z. B. Monomethylparanitrobenzylanilin, und gleichzeitig das Anilinsalz durch Halogensalze sekundärer Basen, so erhält man die symmetrisch disubstituirten Rosaniline von jeder gewünschten Zusammensetzung in Form violetter bis blauer Farbstoffe. Ersetzt man endlich das Paranitrobenzylanilin durch tertiäre paranitrobenzylirte Basen, wie z. B. Paranitrobenyldiphenilamin, und gleichzeitig das Anilinsalz durch Halogensalze tertiärer Basen, wie z. B. salzsaures Methyldiphenylamin, so erhält man unsymmetrisch trisubstituirte bezw. -alkylirte Rosaniline als violette bis blaue Farbstoffe.

Benzylviolett besteht nach O. Mühlhäuser[1]) wesentlich aus salzsaurem Pentamethylbenzyl-Pararosanilin. Der Farbstoff entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzylchlorid auf 1 Mol. Pentamethyl-Pararosanilin:



Zur Benzylirung des Methylviolett benöthigt man einen im Wasserbade sitzenden emaillirten Gusskessel. Der Deckel des Kessels besitzt ein Mannloch und eine in den Kessel tauchende Metallhülse zum Schutze des einzusenkenden Thermometers; ausserdem einen Stutzen, der einerseits mit einer aufsteigenden, andererseits mit einer absteigenden Kühlvorrichtung in Verband gebracht ist. Man kann so dem Bedürfnisse ent-

1) Dingl. 270 S. 179.

sprechend cohobiren und abtreiben. — Will man benzyliren, so beschickt man den Kessel zunächst mit 25 Kilogrm. 96proc. Alkohol. Dazu streut man unter Umrühren 30 Kilogrm. gepulvertes Methylviolett ein und erhitzt zum Kochen, nachdem man vorher den absteigenden Kühler durch einen Hahn abgesperrt hat. Etwa $^1/_2$stündiges Erhitzen genügt zur Lösung des Methylviolett im Alkohol. Durch äusseres Abkühlen des Kessels mit kaltem Wasser bringt man die Temperatur der alkoholischen Violettlösung auf etwa 60°. Dann versetzt man mit 18 Kilogrm. Benzylchlorid. Nach $^1/_2$stündigem Durchmischen bringt man 24 Kilogrm. Natronlauge von 31° B. zur Mischung, schliesst den Kessel und erhitzt unter stetem Umrühren während 4 Stunden auf 80° am Rückflusskühler. Nach beendigter Einwirkung versetzt man die Masse unter Umrühren mit 50 Liter warmem Wasser und treibt Alkohol und andere Wasserdampf-flüchtige Produkte mit direktem Dampfe ab. — Den etwas abgekühlten Kesselinhalt schöpft man in eine mit warmem Wasser angefüllte Bütte. Dann kocht man mit direktem Dampfe und neutralisirt die kochende Masse mit 3 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. Nach einiger Ruhe wird durch ein Wolltuch filtrirt. Den in der Bütte verbleibenden Rückstand kocht man nochmals mit Wasser auf, filtrirt wieder, und schlägt aus dem gesammelten Filtrate den Rohfarbstoff mit Salzwasser nieder. Nach 12stündigem Stehen hat sich alles Violett am Boden des eisernen Kastens angesammelt. Man trennt den gummiartigen Farbstoff von der Mutterlauge durch Decantiren und bringt das rohe Violett in den Reinigungsbottich. — Vor dem Einbringen des Violett in den Umlösebottich hat man letzteren mit heissem Wasser angefüllt, das so lange in schwachem Kochen erhalten wird, bis sich aller lösliche Farbstoff vom unlöslichen Antheile getrennt hat. Nach 12stündigem Abruhen wird die klare Flüssigkeit durch ein doppeltes Wolltuch in einen eisernen Behälter abfiltrirt und das Filtrat in der beim Methylviolett gebräuchlichen Weise auf Farbstoff verarbeitet. Dieser wird bei etwa 55° in einer kupfernen Trockenpfanne entwässert und im Kollergange gemahlen. In pulverigem Zustande stellt er ein mattes moosgrünes Mehl dar. Ausbeute im Mittel 27,5 Kilogrm.

Theorie des Anilinblauprocesses. R. Hirsch[1]) glaubt, dass die Carbinolgruppe des Rosanilins an der Blaubildung einen Antheil hat, sei es, dass sie sich unmittelbar an derselben betheiligt, oder dass sie den Amidogruppen des Rosanilins Fähigkeiten ertheilt, welche den Amidogruppen des Leukanilins abgehen.

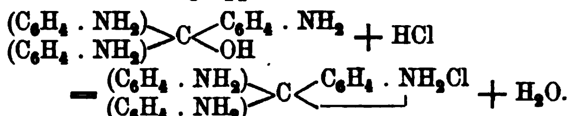
Die Giftigkeit des Dinitrokresols (Safransurrogat) bestätigt V. Gerlach[2]).

Alkylirung von Rosanilinen durch Amidokohlenwasserstoffe. Nach O. Mühlhäuser[3]) lässt sich über die Dar-

1) Chemikerztg. 1888 S. 1725.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 290.
3) Dingl. 271 S. 25.

stellung der Phenylrosaniline wenig Allgemeingültiges sagen, weil für jeden einzelnen Fall erst die günstigsten Reactionsbedingungen erforscht werden müssen.

Eine neue chromogene Atomgruppirung bespricht E. v. Richter[1]); er zeigt, dass der aus Acetessigsäureester wie auch aus Malonsäureester durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol entstehende Stoff den Bidinitrophenylessigsäureester darstellt, und dass seine dunkelblau gefärbten Alkaliverbindungen durch Ersetzung von Carbinwasserstoff (der CH-Gruppe) durch Alkalimetalle gebildet werden. — Bekanntlich nimmt man nach E. und O. Fischer an, dass die Rosaniline eine besondere geschlossene chromophore Gruppe enthalten. Bei dem Uebergange der freien Rosanilinbase (der Carbinolbase) in ihre Salze soll eine Abspaltung von Wasser und Bindung des Methankohlenstoffs mit dem Stickstoff einer Amidgruppe stattfinden:



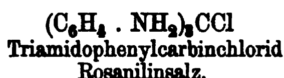
Umgekehrt soll bei der Abscheidung der freien Base aus den Salzen durch Alkalien eine Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffverbindung und Regenerirung des Carbinols erfolgen. Diese Annahmen erscheinen um so fraglicher, als sie nothwendiger Weise zu der Auffassung führen, dass die ganz analogen Salze des Malachitgrüns und Hexamethylrosanilins quaternäre Ammoniumsalze $R_4\overset{V}{N}X$ darstellen, mit denen sie sonst gar keine Aehnlichkeit zeigen. Es erscheint daher wahrscheinlicher, dass die Rosaniline eine ähnliche Constitution besitzen, wie die angeführten chromogenen Verbindungen. Beide Klassen von Verbindungen sind als Carbinfarbstoffe zu bezeichnen, indem mit Carbine alle Abkömmlinge des Methans CH_4 bezeichnet werden, in denen zwei oder drei Wasserstoffatome durch negative oder positive Radicale ersetzt sind und die restirenden Wasserstoffatome leicht durch Radicale des entgegengesetzten Charakters vertreten werden können. Durch Eintritt von zwei oder drei negativen Radicalen, namentlich Nitrophenylgruppen, entstehen die sauren Carbine oder Carbinsäuren, durch Eintritt von Amidophenylgruppen die basischen Carbine oder Carbinbasen, wie



Beide Klassen von Verbindungen sind ungefärbt; ebenso die aus ihnen abgeleiteten Carbinolverbindungen. Die ersteren geben durch Ersetzung des Carbinwasserstoffs durch Alkalimetalle die violett und blau gefärbten Carbinfarbstoffe, aus letzteren (den Carbinbasen) entstehen durch Eintritt von Säureradicalen die Rosanilinsalze:

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1889 S. 2470.


$(C_6H_4 . NO_2)_3CNa$
Trinitrophenylcarbinnatrium


$(C_6H_4 . NH_2)_3CCl$
Triamidophenylcarbinchlorid
Rosanilinsalz.

Die gleiche Constitution besitzen auch die Salze des *Malachitgrüns* und der *Hexamethylrosaniline*.

Verfahren zur Darstellung von Metaamidophenol und alkylirten Metaamidophenolen der *Gesellschaft für chemische Industrie* (D. R. P. Nr. 44 792). Das m-Amidophenolchlorhydrat wurde zuerst von *Bantlin* (Ber. 11, 2101) aus dem m-Nitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Es hat sich nunmehr herausgestellt, dass sich m-Amidophenol in grosser Reinheit aus der m-Amidobenzolmonosulfosäure durch Behandeln derselben mit schmelzenden Aetzalkalien in Form harter, weisser Krystalle erhalten lässt, welche, entgegen den Angaben von *Bantlin*, an der Luft eine bemerkenswerthe Beständigkeit aufweisen. — Zur Darstellung des *m-Amidophenols* werden z. B. 20 Kilogrm. Aetznatron mit 4 Kilogrm. Wasser in einem gusseisernen Kessel zum Schmelzen erhitzt, in die auf 270° erhitzte Masse 10 Kilogrm. der scharf getrockneten m-Amidobenzolmonosulfosäure oder deren Natronsalz eingetragen und während einer Stunde bei 280 bis 290° verschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und von harzartigen Substanzen filtrirt. Aus dem Filtrat wird das Amidophenol mit Soda oder Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es rein erhalten. Das m-Amidophenol bildet harte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 121°. Es löst sich leicht in Aether, Aethylalkohol, Amylalkohol und zeigt grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Es ist dagegen schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Ligroin. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, beim Erkalten krystallisiren über 80 Proc. aus. — Zur Darstellung des *Dimethyl-m-Amidophenols* dient als Ausgangsmaterial die methylirte Amidobenzolsulfosäure, sei dieselbe dargestellt durch Methylirung der metanilsauren Salze mit Halogenalkylen unter Druck oder durch direkte Sulfurirung von Dimethylanilin mit rauchender Schwefelsäure. Man trägt z. B. 10 Kilogrm. Dimethylanilin in 65 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. ein und erwärmt so lange auf eine Temperatur von 55 bis 60°, bis sich eine Probe klar in alkalischem Wasser auflöst. Hierauf wird die Schmelze in Wasser eingetragen, gekalkt und die Kalksalze in üblicher Weise in die Natronsalze übergeführt. Zur Ausführung der Schmelze werden in einem gusseisernen Kessel 10 Kilogrm. Aetznatron mit 2 Kilogrm. Wasser in Fluss gebracht, in die auf 270° erhitzte Schmelze 10 Kilogrm. des scharf getrockneten Natronsalzes der Dimethylamidobenzolsulfosäure eingetragen und die Temperatur im Verlauf von $^3/_4$ bis 1 Stunde auf 290° gesteigert. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die Lösung zur Abtrennung brauner Flocken filtrirt. Auf Zusatz von Soda oder besser von Natriumbicarbonat zum

Filtrat fällt das Dimethylamidophenol als Oel aus, welches krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dasselbe mit Aether ausgezogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Kohlensäurestrom bei 265 bis 268° der fractionirten Destillation unterworfen. Es stellt, aus Benzol krystallisirt, weisse, bei 83 bis 85° schmelzende Krystalle dar, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ferner in Säuren und Aetzalkalien auflösen. — Ganz in derselben Weise wie aus Dimethylanilin wird aus Diäthylanilin die Diäthylamidobenzolsulfosäure dargestellt. Auf 10 Kilogrm. Diäthylanilin werden 70 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 30 Proc. angewendet und die Sulfurirung bei 40 bis 50° durchgeführt. Das Natronsalz wird in der oben beschriebenen Weise mit Aetznatron verschmolzen und die Schmelze auf Diäthylamidophenol verarbeitet. Durch fractionirte Fällung und Destillation im Kohlensäurestrom bei 276 bis 281° wird das Diäthyl-m-Amidophenol gereinigt. In Bezug auf Löslichkeit, auf das Verhalten gegen Säuren und Alkalien verhält es sich dem Dimethylamidophenol analog. — Die beschriebenen Verbindungen dienen zur Herstellung von Farbstoffen.

Dialkylirte Amidodiphenyl- und phenylnaphtylketone. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 42853) werden zur Herstellung von Dimethylamidobenzophenon 20 Kilogrm. Benzomethylanilin, 40 Kilogrm. Dimethylanilin und 20 Kilogrm. Phosphoroxychlorid etwa 2 Stunden vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt und die erhaltene Schmelze nach der (D. R. P. Nr. 41751) gegebenen Vorschrift verarbeitet. Das Condensationsprodukt spaltet sich hierbei in Dimethylamidobenzophenon und Monomethylanilin. Das erstere schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 91°. — Bei Anwendung von Benzoäthylanilin, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid entsteht ebenfalls, diesmal unter Rückbildung von Monoäthylanilin, das Dimethylamidobenzophenon. — Diäthylamidobenzophenon wird ebenso erhalten wie das vorhergehende durch Erhitzen eines Gemisches von 20 Kilogrm. Benzomethylanilin, 40 Kilogrm. Diäthylanilin und 20 Kilogrm. Phosphoroxychlorid und Zersetzung des Condensationsproduktes. Es schmilzt bei 78 bis 79°. — Wie die Anilide der Benzoësäure verhalten sich auch die der substituirten Benzoësäuren. So erhält man ein Keton aus der m-Nitrobenzoësäure bezw. deren Anilid und Dimethylanilin, welches zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden soll. — Zur Herstellung von Dimethylamidophenyl-m-Nitrophenylketon wird eine Mischung von 20 Kilogrm. m-Nitrobenzanilid, 40 Kilogrm. Dimethylanilin und 16 Kilogrm. Phosphoroxychlorid vorsichtig 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und die gebildete Schmelze ganz ebenso behandelt, wie für das Dimethylamidobenzophenon beschrieben ist. Man erhält die neue Verbindung in Form eines gelben, in Alkohol schwer löslichen Krystallpulvers, dessen Schmelzpunkt bei 173° liegt. Dieselbe ist augenscheinlich identisch mit dem aus Dimethylamidobenzophenon entstehenden und bei 173° schmelzenden Nebenprodukt. — Die beiden Carbon-

säuren des Naphtalins, die α- und β-Naphtoësäure verhalten sich ähnlich wie die Benzoësäure. Die Anilide dieser Säuren lassen sich mit tertiären Basen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid condensiren und die solcherweise erhaltenen Condensationsprodukte geben bei der Behandlung mit verdünnten Säuren unter Abspaltung der primären Basen Phenylnaphtylketone. Dieselben sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. — Zur Herstellung von Dimethylamidophenyl-α-Naphtylketon werden 20 Kilogrm. α-Naphtanilid, 40 Kilogrm. Dimethylanilin und 16 Kilogrm. Phosphoroxychlorid vorsichtig etwa 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man erhält nach dem Zersetzen des Condensationsproduktes mit verdünnter Säure und Verdünnen der entfärbten Flüssigkeit mit Wasser eine bald fest werdende harzige Abscheidung, die aus der neuen Verbindung besteht. Die Reinigung wird durch Umkrystallisiren aus Spiritus bewerkstelligt. Die Verbindung krystallisirt in grauweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. — Zur Herstellung von Dimethylamidophenyl-β-Naphtylketon werden 20 Kilogrm. β-Naphtanilid, 40 Kilogrm. Dimethylanilin und 16 Kilogrm. Phosphoroxychlorid wie oben behandelt. Das erhaltene Rohketon wird ebenfalls durch Umlösen aus Spiritus gereinigt; es bildet gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. — Für Diäthylamidophenyl-α-Naphtylketon werden 20 Kilogrm. α-Naphtanilid, 40 Kilogrm. Diäthylanilin und 16 Kilogrm. Phosphoroxychlorid wie oben behandelt. Das Keton stellt eine bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste Masse dar; es konnte bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden. — Für Diäthylamidophenol-β-Naphtylketon werden 20 Kilogrm. β-Naphtanilid und 40 Kilogrm. Diäthylanilin wie oben behandelt. Das Keton wird aus Alkohol in Form eines grünlichen Krystallpulvers erhalten, das bei 74 bis 75° seinen Schmelzpunkt hat.

Tetraalkylirte Diamidobenzophenone. Aehnlich wie die Dialkylamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Benzoësäuren lassen sich nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 44 077) auch die Tetraalkyldiamidobenzophenone aus den mono- und disubstituirten Amiden der Dialkylamidobenzoësäuren darstellen. Auch hier werden die substituirten Amide zunächst in ihre Chloride übergeführt, diese mit tertiären Basen condensirt und die erhaltenen Condensationsprodukte mit verdünnten Säuren bezw. Säuren oder Alkalien zersetzt. (Vgl. J. 1887. 720.) — Die substituirten Amide der Dialkylamidobenzoësäuren lassen sich am einfachsten durch Einwirkung primärer oder secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säuren gewinnen. Die monosubstituirten Amide können auch durch Erhitzen eines primären Amines mit der Dialkylamidobenzoësäure und die disubstituirten auch durch Erhitzen des sogenannten Harnstoffchlorids einer secundären Base mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden. — Folgende Dialkylamidobenzamide werden zu diesem Zwecke verwendet: 1. Monosubstituirte: Dimethylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -m-Xylidid, -p-Dimethylphenylendiamin,

-m-Phenylendiamin, -Benzidin, -α-Naphtylamin, -β-Naphtylamin, Diäthylamidobenzo-Anilid, -o-Toluidid, -p-Toluidid, -α-Naphtylamin, -β-Naphtylamin; 2. Disubstituirte: Dimethylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin, -α-Phenylnaphtylamin, -β-Phenylnaphtylamin, Diäthylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin. — Die Ueberführung dieser Stoffe in ihre Chloride wird bewirkt durch Erhitzen mit Chlorphosphor oder Phosphoroxychlorid im Wasserbade. Die erhaltenen Chloride erscheinen im durchfallenden Lichte gelb bis roth, sie zeigen Metallglanz, lösen sich etwas im Wasser, leichter in Alkohol mit gelber bis rother Farbe, zersetzen sich aber in diesen Lösungen schon nach kurzer Zeit und namentlich beim Erwärmen unter Rückbildung der Benzoverbindungen. — Die Condensation der Chloride mit tertiären Basen vollzieht sich gewöhnlich bei Wasserbadtemperatur, sie kann in der Praxis vortheilhaft mit der Chloridschmelze vereinigt werden, indem man auf eine Mischung des Benzamids mit der tertiären Base Phosphoroxychlorid oder dessen Ersatzmittel einwirken lässt. — Von den tertiären Basen haben bis jetzt brauchbare Resultate ergeben: Dimethylanilin, Diäthylanilin, Methyldiphenylamin. Die Schmelzen der Condensationsprodukte sind äusserlich den obigen Chloridschmelzen sehr ähnlich, sie zeigen Metallglanz und lösen sich ebenfalls etwas schwerer in Wasser, leichter in Alkohol. Diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle in den Tönen von gelborange bis braun und carminroth, doch werden die darin enthaltenen Farbstoffe wegen ihrer Unbeständigkeit eine allgemeinere Bedeutung kaum erlangen. Die Lösungen entfärben sich nämlich unter Abscheidung fester Stoffe schon beim Kochen oder längerem Stehen. Beschleunigend wirkt dabei die Gegenwart freier Mineralsäure. Verdünnte Säuren bewirken bei den Condensationsprodukten der mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzamide die Spaltung in Ketone und primäres oder secundäres Amin. Gegen fixe Alkalien und Ammoniak sind die Condensationsprodukte der monosubstituirten Amide beständig. Die Condensationsprodukte der disubstituirten Amide werden durch fixe Alkalien ebenfalls unter Bildung von Ketonen zerlegt, während Ammoniak an Stelle des abgespaltenen secundären Amines tritt und auf diese Weise Ketonamine erzeugt. — Tetramethyldiamidobenzophenon: 10 Kilogrm. Dimethylamidobenzanilid, 18 Kilogrm. Dimethylanilin und 8,5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden vorsichtig 2 Stunden lang im Wasserbade erhitzt; es muss namentlich darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht durch zu schnelles Anwärmen infolge plötzlich eintretender Reaction auf einmal in die Höhe geht, in welchem Falle leicht Bildung von Nebenprodukten eintreten kann. Eine gut geleitete Schmelze ist zähflüssig, gelbbraun und von schwachem Metallglanz. Die Zersetzung des gebildeten Condensationsproduktes erfolgt mit verdünnter Säure. Die Aufarbeitung kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden: 1. Der Kesselinhalt wird mit ungefähr dem fünffachen Vol. Wasser unter Zusatz von 1 Kilogrm. Salzsäure bei 50 bis 70° digerirt, bis alles zergangen ist; es wird hierauf mit noch dem 20fachen Vol.

Wasser vorsichtig verdünnt, ohne dass eine Abscheidung von Dimethylanilin stattfindet, neutralisirt und dann filtrirt, wobei das Keton als Rückstand bleibt. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 173 bis 174°. Aus den Mutterlaugen wird anilinhaltiges Dimethylanilin gewonnen, welches wieder zur Darstellung des Benzokörpers Verwendung finden kann. — 2. Der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber und wird hier alkalisch mit direktem Dampf behandelt, wobei zunächst alles Dimethylanilin entfernt wird und das Condensationsprodukt in Gestalt seiner Base als fester körniger Rückstand bleibt. Letztere wird von der alkalischen Brühe getrennt, gewaschen und nunmehr erst durch Behandlung mit Säure in Anilin und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Zu diesem Zwecke wird dieselbe bei ungefähr 50 bis 70° in 50 Liter Wasser und 5 Kilogrm. Salzsäure eingetragen; es entsteht zunächst eine tief gelbrothe Lösung, die sich rasch wieder entfärbt und nun beim Verdünnen mit Wasser und vorsichtigem Neutralisiren mit Natron das gebildete Keton in Form eines krystallinischen Niederschlages abscheidet. Das Keton wird abfiltrirt, das Filtrat auf Anilin verarbeitet. — Tetraäthyldiamidobenzophenon: 10 Kilogrm. Diäthylamidobenzanilid, 15 Kilogrm. Diäthylanilin und 8,5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt ebenso wie oben behandelt. Das Keton wird als halbfeste, krystallinisch erstarrende Masse erhalten, die, aus Alkohol krystallisirt, den Schmelzpunkt 95° hat. — Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon: 10 Kilogrm. Diäthylamidobenzanilid, 15 Kilogrm. Dimethylanilin und 8,5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt nach der oben gegebenen Vorschrift verarbeitet. Das Keton fällt aus seinen sauren Lösungen beim Verdünnen mit Wasser oder Neutralisiren mit Alkali als halbfeste, schmierige Masse aus, die aber nach einiger Zeit erstarrt und aus Alkohol in gelblichen Krystallen erhalten wird, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt. Eine Verbindung von Dimethylamidobenzanilid und Diäthylanilin führt natürlich zu demselben Produkt. — Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon: 10 Kilogrm. Dimethylamidobenzanilid, 9 Kilogrm. Methyldiphenylamin und 8 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt nach der für das Tetramethyldiamidobenzophenon gegebenen Vorschrift 1 (also mittels Säure) verarbeitet. Das erhaltene Rohketon wird durch Umkrystallisiren aus Petroleumnaphta gereinigt. Schmutzigweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142°. Die übrigen monosubstituirten Amide der Dimethylamido- und Diäthylamidobenzoësäure verhalten sich dem in obigem Beispiel vertretenen Dimethylamido- und Diäthylamidobenzanilid ganz analog. Es sind eine Reihe der sich bei Verarbeitung des Kesselinhaltes mittels Alkali ergebenden Basen, in denen verschiedene Amide vertreten sind, in reinem Zustande dargestellt und ihre Schmelzpunkte bestimmt.

Base des Condensationsproduktes aus Dimethylamidobenzanilid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 172°.

Base aus Diäthylamidobenzanilid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 136 bis 137°.

Base aus Diäthylamidobenzanilid und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 124 bis 125°.

Base aus Dimethylamidobenzo-α-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 225°.

Base aus Diäthylamidobenzo-α-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 177 bis 178°.

Base aus Diäthylamidobenzo-α-Naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 157 bis 158°.

Base aus Dimethylamidobenzo-β-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 179 bis 180°.

Base aus Diäthylamidobenzo-β-Naphtylamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 163 bis 164°.

Base aus Diäthylamidobenzo-β-Naphtylamin und Diäthylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 155°.

Base aus Dimethylamidobenzo-m-Xylidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 174 bis 175°.

Base aus Dimethylamidobenzo-o-Toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 173 bis 174°.

Base aus Dimethylamidobenzo-p-Toluidid und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 178°.

Base aus Dimethylamidobenzo-p-Dimethylphenylendiamin und Dimethylanilin. Gelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 178°.

Sämmtliche Basen sind in Alkohol schwer löslich.

Zur Herstellung von Tetramethyldiamidobenzophenon werden 10 Kilogrm. Dimethylamidobenzodiphenylamin, 12 Kilogrm. Dimethylanilin und 5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid unter den gleichen Vorsichtsmaassregeln, wie oben angegeben, 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das gebildete Condensationsprodukt zeigt Metallglanz und löst sich in Wasser wenig, in Alkohol reichlich mit schön carminrother Farbe; diese Lösungen färben gebeizte Baumwolle ähnlich wie Safranin, zersetzen sich aber nach einigem Stehen oder sofort, wenn man etwas Mineralsäure hinzufügt. Die Ueberführung des Condensationsproduktes in Tetramethyldiamidobenzophenon wird in der Weise bewerkstelligt, dass man den Kesselinhalt mit ungefähr dem fünffachen Volumen Wasser vermischt, 1 Kilogrm. Salzsäure hinzufügt, und einige Zeit, bis alles zergangen ist, bei 50 bis 70° digerirt. Es wird dann mit ungefähr 20 Th. Wasser verdünnt, alles etwa überschüssige Dimethylanilin mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt und hierauf das Ganze filtrirt, wobei das Keton, vermischt mit Diphenylamin, als Rückstand bleibt. Von letzterem wird es durch Waschen mit Alkohol oder Ausziehen mit Salzsäure getrennt. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 173 bis 174°. Die Spaltung des Condensationsproduktes kann auch durch einstündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge erzielt werden. — Tetraäthyldiamidobenzophenon: 10 Kilogrm. Diäthylamidobenzoäthylanilin, 15 Kilogrm. Diäthylanilin, 8 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden etwa 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt in gleicher Weise, wie beim Tetramethyldiamidobenzophenon an-

gegeben ist, behandelt. Das abgeschiedene secundäre Amin findet sich in diesem Falle in den Mutterlaugen neben Diäthylanilin vor. Das Keton krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 95°. — Dimethyldiäthyldiamidobenzophenon: 10 Kilogrm. Dimethylamidobenzodiphenylamin, 10 Kilogrm. Diäthylanilin und 5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden 2 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt auf die oben beschriebene Weise zerlegt. Das Keton scheidet sich, vermischt mit Diphenylamin, ab und kann von diesem durch verdünnte Salzsäure getrennt werden; es wird aus den sauren Lösungen durch Neutralisiren mit Natron als halbfeste Masse gewonnen, die aus Naphta krystallisirt und bei 94 bis 95° schmilzt. — Dimethylmethylphenyldiamidobenzophenon: 10 Kilogrm. Dimethylamidobenzomethylanilin, 7,5 Kilogrm. Methyldiphenylamin, 8 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden 2 bis 3 Stunden im Wasserbade erhitzt und das gebildete Condensationsprodukt auf die oben beschriebene Weise mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Es wird eine harzige Abscheidung erhalten, die man mit heissem Benzol auszieht. Die Auszüge setzen beim Erkalten und Eindampfen das Keton krystallinisch ab; es schmilzt bei 141 bis 142°.

Mono- und disubstituirte Dialkylamidobenzoësäureamide können nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst (D. R. P. Nr. 44 238) durch Einwirkung primärer und secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säuren erhalten werden. Die monosubstituirten entstehen zum Theil auch durch Zusammenschmelzen eines primären Amins mit der Dialkylamidobenzoësäure, die disubstituirten auch durch Einwirkung sogenannter Harnstoffchloride der secundären auf tertiäre Basen in Gegenwart von Chlorzink. — Die betreffenden Verbindungen können zur Darstellung von Farbstoffen und tetraalkylirten Diamidobenzophenonen Verwendung finden. Bis jetzt haben für diese Zwecke die Amide der Diäthyl- und Dimethylamidobenzoësäure werthvolle Resultate ergeben. — Die Säurechloride, welche für die Darstellung obiger Amide nöthig sind, können entweder durch Einwirkung von Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor auf die Dimethyl- oder Diäthylamidobenzoësäure oder einfacher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- oder Diäthylanilin gewonnen werden. Im letzteren Falle werden die tertiären Basen in einem mit Rührwerk versehenen Kessel bis zu etwa $^1/_5$ ihres Gewichtes unter Abkühlung mit Chlorkohlenoxyd gesättigt und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, bis aller Geruch nach Chlorkohlenoxyd verschwunden ist. Die Schmelzen enthalten dann, wie sich aus folgendem Verfahren ergibt, die Chloride der betreffenden Säuren. — Schüttelt man z. B. die aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd gewonnene Schmelze mit Wasser, versetzt mit Alkali und treibt mit Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin ab, so bleibt eine beinahe vollständig klare alkalische Flüssigkeit zurück, welche, mit Essigsäure versetzt, in reichlicher Menge eine weisse Verbindung vom Schmelzpunkt 235°, nämlich die p-Dimethyl-

amidobenzoësäure, abscheidet. — Für die weitere Verarbeitung braucht das Säurechlorid nicht isolirt zu werden, sondern es wird in Vermischung mit den anderen Bestandtheilen der Schmelze, nämlich salzsaurem Dimethylanilin und freiem Dimethylanilin, direkt zur weiteren Reaction verwendet, ohne dass deren Verlauf durch diese Beimengung gestört würde bez. weniger vollständig sich vollzöge. — Wie alle Säurechloride reagiren nämlich auch die der Dialkylamidobenzoësäuren ohne weitere Hilfsmittel auf primäre und secundäre Basen, während sie mit tertiären Basen nur bei erhöhter Temperatur oder nur in Gegenwart von Condensationsmitteln Verbindungen eingehen. Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Schmelze, wo Säurechlorid neben tertiärer Base vorhanden ist, unter gewöhnlichen Umständen ein nennenswerthes Fortschreiten der Reaction (im Sinne einer Ketonbildung) nicht zu befürchten. — Wenn aber ein primäres oder secundäres Amin zu der Schmelze gegeben wird, so tritt eine Reaction sofort unter Erwärmung ein, und wenn eine dem gebildeten Säurechlorid äquivalente Menge eines solchen Amins zugegen ist, so wird sofort alles Chlorid von jenem zur Bildung eines Säureamids in Anspruch genommen. Sobald bei diesem Vorgang die Masse einen gleichmässigen Fluss bekommen hat, wozu in einzelnen Fällen noch 5 bis 10 Minuten langes Erhitzen auf 60 bis 80° nöthig ist, kann die Reaction als beendet angesehen werden, und eine Aufarbeitung der Schmelze ergibt dann meistens eine Ausbeute von 85 bis 90 Proc. der Theorie an dem betreffenden Amide. — Zur Aufarbeitung der Schmelze wird der Kesselinhalt mit so viel verdünnter Salzsäure (1:1) verrührt, bis eben alles überschüssige Dimethylanilin oder Diäthylanilin gelöst ist, dann mit der 15fachen Menge Wasser verdünnt und filtrirt; das Filtrat enthält das Dimethyl- oder Diäthylanilin, der Rückstand besteht aus der neugebildeten Verbindung; derselbe wird gewaschen und getrocknet oder der Kesselinhalt kommt in einen Abtreiber, wird dort mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Einblasen von Dampf die überschüssige tertiäre Base abgetrieben. Die zurückbleibende neue Verbindung wird mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure, 2 Th. Wasser) heiss gelöst, filtrirt, das Filtrat stark verdünnt und die Verbindung durch Natronlauge wieder gefällt. Man lässt in diesem Falle vortheilhaft die Flüssigkeit schwach sauer, wobei die Verbindung vollständig gefällt wird, die Unreinigkeiten aber gelöst bleiben. — Monosubstituirte Dimethyl- und Diäthylamidobenzoësäureamide. 1. Dimethylamidobenzo-Anilid. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 23 Kilogrm. Anilin versetzt und nach der oben gegebenen Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, die bei 184° schmelzen. — 2. Dimethylamidobenzo-o-Toluidid. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 27 Kilogrm. o-Toluidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 135° schmelzen. — 3. Dimethylamidobenzo-p-Toluidid. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 27 Kilogrm.

p-Toluidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. — 4. Dimethylamidobenzo-m-Xylidid. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 30 Kilogrm. m-Xylidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 161° schmelzen. — 5. Dimethylamidobenzo-p-Dimethylphenylendiamin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 34 Kilogrm. p-Dimethylphenylendiamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schmutzig weissen Nadeln, die bei 228° schmelzen. — 6. Dimethylamidobenzo-m-Phenylendiamin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 14 Kilogrm. m-Phenylendiamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 252°. — 7. Dimethylamidobenzo-Benzidin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 23 Kilogrm. Benzidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich; sie wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt; Schmelzpunkt 230°. — 8. Dimethylamidobenzo-α-Naphtylamin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 36 Kilogrm. α-Naphtylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt, sie schmilzt bei 181°. — 9. Dimethylamidobenzo-β-Naphtylamin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 36 Kilogrm. β-Naphtylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln und schmilzt bei 171°. — 10. Diäthylamidobenzo-Anilid. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 23 Kilogrm. Anilin versetzt und ebenfalls nach der obigen für Dimethylanilin beobachteten Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schmutzig weissen Nadeln und schmilzt bei 127 bis 128°. — 11. Diäthylamidobenzo-o-Toluidid. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 27 Kilogrm. o-Toluidin versetzt und nach der obigen Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schmutzig weissen Nadeln und schmilzt bei 164 bis 165°. — 12. Diäthylamidobenzo-p-Toluidid. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 27 Kilogrm. p-Toluidin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln, die bei 180° schmelzen. — 13. Diäthylamidobenzo-α-Naphtylamin. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 36 Kilogrm. α-Naphtylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln, die bei 145 bis 146° schmelzen. — 14. Diäthylamidobenzo-β-Naphtylamin. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 36 Kilogrm. β-Naphtylamin ver-

setzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln, die bei 149° schmelzen. Von den im Vorgehenden beschriebenen Verbindungen lösen sich die Dimethylverbindungen alle sehr schwer, die Diäthylverbindungen verhältnissmässig leichter in Alkohol. — Disubstituirte Dimethyl- und Diäthylamidobenzoësäureamide. 1. Dimethylamidobenzo-Methylanilin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 26 Kilogrm. Monomethylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in grossen Krystallen vom Schmelzpunkte 150 bis 151°. — 2. Dimethylamidobenzo-Aethylanilin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 30 Kilogrm. Monoäthylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°. — 3. Dimethylamidobenzo-Diphenylamin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 42 Kilogrm. Diphenylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°. — 4. Dimethylamidobenzo-α-Phenylnaphtylamin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 55 Kilogrm. α-Phenylnaphtylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung fällt aus ihrer alkoholischen Lösung als Krystallpulver aus und zeigt den Schmelzpunkt 168°. — 5. Dimethylamidobenzo-β-Phenylnaphtylamin. 120 Kilogrm. Dimethylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 55 Kilogrm. β-Phenylnaphtylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird aus Alkohol in feinen gelblich weissen Krystallen erhalten, die bei 202° schmelzen. — 6. Diäthylamidobenzo-Methylanilin. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 26 Kilogrm. Monomethylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung wird beim Ausfällen als Harz erhalten, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt sie in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 88 bis 89°. — 7. Diäthylamidobenzo-Aethylanilin. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 30 Kilogrm. Monoäthylanilin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt schwierig aus Alkohol, leicht aber aus Naphta in schönen grünweissen Krystallen vom Schmelzpunkt 66 bis 67°. — 8. Diäthylamidobenzo-Diphenylamin. 120 Kilogrm. Diäthylanilin und 25 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd werden mit 42 Kilogrm. Diphenylamin versetzt und nach obiger Vorschrift verarbeitet. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen gelblich-weissen Krystallen, die bei 148 bis 149° schmelzen. — Auch von den disubstituirten Amiden sind die Dimethylverbindungen in Alkohol schwerer löslich als die Diäthylverbindungen. — Von den beiden anderen Darstellungsweisen für substituirte Dialkylamidobenzamide hat bis jetzt nur die mittels der Harnstoffchloride

secundärer Basen technisches Interesse. Dimethylamidobenzo-Methylanilin. Eine Mischung von 50 Kilogrm. Dimethylanilin, 35 Kilogrm. Harnstoffchlorid des Monomethylanilins, 20 Kilogrm. Chlorzink wird nicht zu schnell auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaction stellt sich unter leichtem Aufschäumen der Masse ein; nach 1- bis 2stündigem Erhitzen ist die Umwandlung beendet. Die nunmehr dunkel gefärbte, zähflüssige Schmelze wird mit so viel verdünnter Salzsäure (1:1) verrührt, dass kein Geruch nach Dimethylanilin mehr bemerkbar ist; hierauf wird mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt und filtrirt. Der Rückstand enthält den neugebildeten Körper und etwa noch unverändertes Harnstoffchlorid; durch Ausziehen mit verdünnter Salzsäure wird das Amid von letzterem getrennt. Dasselbe ist identisch mit dem bei 150 bis 151° schmelzenden Dimethylamidobenzo-Methylanilin.

Darstellung von mono- und dialkylirten Amidobenzhydrolen. Kalle u. Co. in Biebrich (D. R. P. Nr. 45806) empfehlen die unmittelbare Vereinigung gleicher Molecüle der aromatischen Aldehyde mit aromatischen Aminen, z. B.:



$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Während die aromatischen Aldehyde mit den aromatischen Basen bei Gegenwart von Chlorzink oder anderen wasserentziehenden Mitteln Leukobasen des Triphenylmethans liefern, indem 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. der Base in Reaction tritt, findet eine Vereinigung des Aldehyds und der Base zu gleichen Molecülen statt, wenn die Basen mit den Aldehyden bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren erwärmt werden. Die Verwendung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure als Condensationsmittel ergab das günstigste Resultat. Die Hydrolbildung findet nur statt, wenn ein Ueberschuss von Säure angewendet wird; derselbe darf ebenso wie die Verdünnung innerhalb weiter Grenzen schwanken. So genügen 5 Th. Salzsäure auf 1 Th. Aldehyd, um bei Gegenwart eines Amins die Bildung der Hydrolbase herbeizuführen; doch ist es zur Erzielung reiner Produkte zweckmässig, einen grösseren Ueberschuss zu wählen, nämlich auf 1 Th. Aldehyd 20 Th. Salzsäure (21° B.) oder 20 Th. Schwefelsäure (66° B.), welche mit etwa der gleichen Wassermenge verdünnt ist. — Zur Darstellung des p-Nitrosodimethylamidobenzhydrols werden 15,1 Kilogrm. p-Nitrobenzaldehyd, 12,1 Kilogrm. Dimethylanilin, 300 Kilogrm. Salzsäure (21° B.) etwa 40 Stunden lang auf 100° erhitzt. Alsdann wird mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt. Die Lösung wird neutralisirt und das in gelben Flocken ausgeschiedene p-Nitrodimethylamidobenzhydrol abfiltrirt. Die reine Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Das p-Nitrodimethylamidobenzhydrol liefert bei der Reduction unsymmetrisches Dimethyldiamidobenzhydrol, welches eine dem von Michler und Dupertuis (Ber. 9 S. 1900) beschriebenen Tetramethyldiamidobenzhydrol sehr ähnliche Verbindung ist und mit dieser die Eigenschaft gemein hat, sich in Eisessig mit intensiv blauer

Farbe zu lösen. — Sowohl aus dem p-Nitrodimethylamidobenzhydrol als auch aus dem Dimethyldiamidobenzhydrol werden bei der Condensation mit primären, secundären und tertiären Aminen Abkömmlinge des Triphenylmethans erhalten. So entsteht aus p-Nitrodimethylamidobenzhydrol und Dimethylanilin das von O. Fischer (Ber. 14 S. 2526) beschriebene, bei 176 bis 177° schmelzende p-Nitroleukomalachitgrün. Die aus p-Nitrodimethylamidobenzhydrol gewonnenen Nitroleukobasen gehen bei der Reduction in die entsprechenden Amidoverbindungen über, welche mit den durch Condensation des Dimethyldiamidobenzhydrols mit den gleichen Aminen entstehenden Basen identisch sind. Die Leukobasen liefern bei der Oxydation Farbstoffe; die aus den Nitroleukobasen entstehenden färben grün, die aus den Amidoleukobasen rothviolett bis reinblau.

Dargestellt wurden folgende Hydrolbasen:

Aus 15,1 Kilogrm. p-Nitrobenzaldehyd und 12,1 Kilogrm. Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt 95°, laut vorhergehendem Beispiel und in entsprechender Behandlung;

aus 15,1 Kilogrm. p-Nitrobenzaldehyd und 14,9 Kilogrm. Diäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt 92°,

aus 15,1 Kilogrm. p-Nitrobenzaldehyd und 10,7 Kilogrm. Monomethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt 108°,

aus 15,1 Kilogrm. p-Nitrobenzaldehyd und 12,1 Kilogrm. Monoäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt 99°,

aus 15,1 Kilogrm. m-Nitrobenzaldehyd und 12,1 Kilogrm. Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt 74°,

aus 15,1 Kilogrm. m-Nitrobenzaldehyd und 14,9 Kilogrm. Diäthylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelzpunkt 65°,

aus 10,6 Kilogrm. Benzaldehyd und 12,1 Kilogrm. Dimethylanilin ein Hydrolderivat vom Schmelpunkt 70°.

Diese Hydrolbasen sind sämmtlich in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Die Hydrolbasen aus Benzaldehyd sind farblos, die aus den nitrirten Benzaldehyden gelb gefärbt. Mit Säuren liefern sie sämmtlich in der Kälte farblose Lösungen, welche beim Erwärmen gelb werden. Mit Aminen lassen sie sich leicht zu Leukobasen des Triphenylmethans vereinigen.

Nitrosoverbindungen der dialkylirten Metaamidophenole. Nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 45 268) lassen sich die tertiären Alkylabkömmlinge des m-Amidophenoles durch Behandlung mit Salpetrigsäure bez. deren Salzen und Aethern in Mononitrosoverbindungen überführen, welche nach mehrfachen Richtungen hin eine gewerbliche Verwerthung in Aussicht stellen. Insbesondere verdichten sich diese Nitrosoverbindungen mit einer Reihe von primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen zu Gliedern einer neuen Farbstoffklasse. Als Vertreter dieser Klasse folgen zunächst die blauen Farbstoffe, welche durch Verdichtung der Nitrosoverbindung des Diäthyl-m-Amidophenols mit α-Naphtylamin bezw. mit dessen Monoäthyl- oder Dimethylderivaten entstehen. — Zur Darstellung der Nitrosoverbindungen des Diäthyl- bezw. Dimethyl-m-Amidophenols werden 10 Kilogrm. Diäthyl-

m-Amidophenol in 30 Kilogrm. Salzsäure (enthaltend 32 Proc. HCl) gelöst. In die durch Eintragen von Eisstücken auf 0° abgekühlte Lösung lässt man dann eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 4,4 Kilogrm. Natriumnitrit (von 96 Proc. $NaNO_2$) in 9 Liter Wasser langsam einfliessen und erhält die Temperatur der Mischung auf 0°. Das sich in gelben Kryställchen abscheidende salzsaure Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol wird abfiltrirt, gepresst und bei Lufttemperatur getrocknet.

Die Nitrosirung des Dimethyl-m-Amidophenols erfolgt in gleicher Weise unter Anwendung von 5,3 Kilogrm. Natriumnitrit (96 Proc. $NaNO_2$) auf je 10 Kilogrm. Dimethyl-m-Amidophenol. Das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung scheidet sich bei der Darstellung ebenfalls in gelben bis orangegelben Kryställchen aus. In Wasser lösen sich die salzsauren Salze beider Nitrosoverbindungen leicht mit gelbrother Farbe. Zur Darstellung eines blauen Condensationsproduktes aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und α-Naphtylamin erhitzt man eine Mischung von 10 Kilogrm. salzsaurem α-Naphtylamin, 40 Kilogrm. Eisessig und 20 Liter Wasser in einem emaillirten Kessel auf 60°, setzt dann unter beständigem Rühren 10 Kilogrm. salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol hinzu und steigert die Temperatur auf 100°. Nachdem ein Farbenumschlag nach Blau sich vollzogen hat, erwärmt man die Mischung noch weitere 3 Stunden auf 100°, lässt dann die Schmelze auf 30° abkühlen und mischt sie mit 25 Liter Wasser. Der ausgeschiedene blaue Farbstoff wird dann filtrirt, mit 100 Liter Wasser ausgekocht und nach dem Abkühlen der Mischung bis auf 60° von neuem filtrirt, gepresst und bei 50 bis 60° getrocknet. — Das so in Form eines grünen, lebhaft bronzeglänzenden Krystallpulvers erhaltene salzsaure Salz des Farbstoffes wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser zweckmässig in das leichter lösliche und deshalb besser verwendbare Sulfat übergeführt, indem man dasselbe in der achtfachen Menge Schwefelsäure von 66° B. unter beständigem Umrühren und Erwärmen auf 60° auflöst und die erkaltete Lösung in die 7 bis 8fache Menge Wasser einträgt. Das Sulfat scheidet sich anfangs harzig aus, wandelt sich aber nach einigen Stunden bei zeitweisem Umrühren in ein krystallinisches Pulver um, welches man dann filtrirt, mit Glaubersalzlösung von 10° B. bis zur Entfernung der freien Säure wäscht, presst und trocknet. Bei Anwendung von freiem Naphtylamin an Stelle seines salzsauren Salzes ist die Farbstoffbildung weniger glatt und reichlich. Statt des Eisessigs lassen sich auch andere Verdünnungsmittel, z. B. mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser, verwenden. — Zur Herstellung eines blauen Farbstoffes aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Monoäthyl-α-Naphtylamin werden in einem emaillirten Kessel 10 Kilogrm. Monoäthyl-α-Naphtylamin, 13,3 Kilogrm. salzsaures Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und 50 Kilogrm. Eisessig unter beständigem Umrühren auf 110° erwärmt und nach dem Eintritt der tief blauen Färbung noch eine weitere halbe Stunde auf der angegebenen Temperatur erhalten. Nach dem Erkalten trägt man die Schmelze in

350 Liter heisses Wasser ein, rührt bis zur Lösung, filtrirt und fällt nach Zusatz von 14 Kilogrm. Chlorzinklösung von 70° B. den Farbstoff mit Kochsalz aus. Zur Reinigung löst man nochmals in heissem Wasser und fällt mit Chlorzink und Kochsalz. — In trockenem Zustande bildet der Farbstoff ein kupferroth glänzendes amorphes Pulver, welches hinlänglich leicht in Wasser löslich ist, um in dieser Form direkt zum Drucken und Färben verwendet werden zu können. — Blauer Farbstoff aus Nitrosodiäthyl-m-Amidophenol und Dimethyl-α-Naphtylamin. Man ersetzt in der vorstehenden Vorschrift die secundäre Base durch ihre gleiche Menge Dimethyl-α-Naphtylamin und verfährt im übrigen wie daselbst angegeben. In beiden Fällen können statt der Basen auch ihre salzsauren Salze zur Farbstoffcondensation verwendet werden. — Die so erhaltenen blauen Farbstoffe färben, ihrem basischen Charakter zufolge, thierische Faser in neutralem oder schwach angesäuertem Bade direkt in lebhaft blauen Tönen an und lassen sich auf Baumwolle mittels Tanninbeizen fixiren. Die Färbungen zeigen eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Methylenblaues, die Farbstoffkupplungen der alkylirten Naphtylamine sind grünstichiger als die des Naphtylamins.

Eurhodine und Safranine untersuchte O. N. Witt[1]. Dimethylnaphteurhodin bildet sich, wenn man Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und β-Naphtylamin (freie Base) im Verhältniss der angegebenen Gleichung in essigsaurer Lösung erhitzt. Es wurden beispielsweise 20 Grm. Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (3 Mol.) und 10 Grm. β-Naphtylamin (2 Mol.) zusammen verrieben und mit 50 Kubikcentim. Eisessig übergossen im geräumigen Kolben erwärmt. Schon unter 100° beginnt die Reaction unter Violettfärbung der Masse und verläuft sehr stürmisch. Die Ausbeuten sind um so besser, je langsamer man die Reaction sich vollziehen lässt. Nach Beendigung derselben wird die violette dünnflüssige Schmelze in siedendem mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, von etwas Theer abfiltrirt und noch heiss mit Natriumacetat gefällt. Die als braunrothe, knetbare Masse gefällte Eurhodinbase wird in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, auf ein geringes Volum abdestillirt und mit noch etwas rauchender Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit erstarrt alles zu einem Brei kupferbrauner Nadeln, welche abfiltrirt und mit wenig alkoholischer Salzsäure abgewaschen, annähernd reines Eurhodinchlorhydrat darstellen. Beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak liefern dieselben die freie Eurhodinbase in Form eines schön zinnoberrothen schweren Krystallmehls. — Das so erhaltene freie Eurhodin kann durch Krystallisation aus Toluol oder Xylol im Zustande vollkommenster Reinheit erhalten werden. Es bildet dann ziemlich grosse wohl ausgebildete rhombische Tafeln, welche in auffallender Weise den Dichroismus des Magnesiumplatincyanürs zeigen, mit rother Farbe durchsichtig sind, im auffallenden Lichte aber je nach der Krystallfläche roth oder

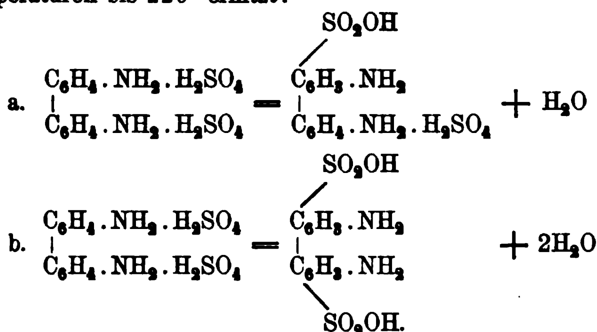
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 719 u. 2418.

grün erscheinen. Das Pulver dieser Krystalle ist leuchtend zinnoberroth. — Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$.

Safranine und verwandte Farbstoffe untersuchten R. Nietzki und R. Otto [1]). Die Base des Phenosafranins hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_4O$.

Induline und deren Constitution untersuchten O. Fischer und E. Hepp [2]).

Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. (D. R. P. Nr. 44 779). Von Griess (Ber. 14. 300) ist ein Verfahren zur Darstellung von Benzidindisulfosäure durch Einwirkung der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure auf Benzidin mitgetheilt, und alsdann in den Patenten Nr. 27 954 und 33 088 nachgewiesen worden, dass bei dieser Reaction unter Verwendung rauchender Säure stets Sulfone und Sulfonsulfosäuren gebildet werden. Ferner ist durch das Patent Nr. 38 664 [3]) gezeigt worden, dass sowohl bei dieser Einwirkung als auch besonders bei dem $1^1/_2$stündigen Erhitzen von schwefelsaurem Benzidin mit überschüssiger monohydratischer Schwefelsäure auf 170° eine neue Sulfosäure des Benzidins, die Monosulfosäure, entsteht, welche sich von den bekannten Sulfosäuren des Benzidins durch ihre Eigenschaft, mit Säuren wasserlösliche Salze zu bilden, unterscheidet. — Es hat sich nun herausgestellt, dass man diese beiden Sulfosäuren des Benzidins, die Mono- und Disulfosäure, dann ohne Bildung von Sulfonen glatt erhält, wenn man das saure schwefelsaure Salz des Benzidins kürzere oder längere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° erhitzt:



Auf diese Weise wird alles Benzidinsulfat unter Verwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure glatt in ein Gemenge von Benzidinmono- und Disulfosäure verwandelt, so dass unter Benutzung des in dem Patent Nr. 38 664 angegebenen Trennungsverfahrens leicht die

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1590.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2617.
3) J. 1884. 588; 1885. 517; 1887. 750.

Bildung dieser bisher schwer zugänglichen Stoffe in chemisch reiner Form ermöglicht ist. — 50 Kilogrm. Benzidinsulfat werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und genau die 1 Mol. äquivalente Menge monohydratische Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser (also 17,5 Kilogrm. H_2SO_4) hinzugefügt. Man dampft den so gebildeten dünnen Brei in einem emaillirten Kessel zur Trockne ein, pulvert das entstandene saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Eisenblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt es in einem Backofen auf etwa 200°. Nachdem eine Vorprobe gezeigt, dass alles Benzidin in Sulfosäure übergeführt ist, was gewöhnlich nach etwa 24stündigem Erhitzen der Fall ist, wird die gebildete Schmelze gemahlen, durch Kochen mit Kalk in das Kalksalz verwandelt und mit Salzsäure in der Kälte bis zur schwachsauren Reaction angesäuert. Das Gemenge der gebildeten Mono- und Disulfosäure fällt dann als ein grauweisser Niederschlag aus und kann nach dem in dem Patent Nr. 38 664 angegebenen Verfahren getrennt werden. — Die nach diesem Verfahren erhaltene Mono- und Disulfosäure des Benzidins zeigte sich in sämmtlichen Eigenschaften mit den in dem Patent Nr. 38 664 und Ber. deutsch. Ges. 14, S. 300 beschriebenen Stoffen identisch. Auch waren die aus ihnen erhaltenen Farbstoffe vollkommen gleich denen, welche in den Patenten Nr. 27 954 und 38 664 geschützt sind. — Wendet man nun an Stelle des Benzidins das saure schwefelsaure Salz des homologen o-Tolidins an, ohne an den sonstigen Bedingungen etwas zu ändern (also auf 50 Kilogrm. o-Tolidinsulfat 16 Kilogrm. H_2SO_4), so bildet sich ein Gemenge von Tolidinmono- und Disulfosäure. — Die Trennung der Tolidinmono- und Disulfosäuren beruht auf dem Verhalten dieser Säuren gegen Essigsäure. Die Monosulfosäure ist in schwach essigsaurer Lösung unlöslich, während die Disulfosäure erst durch Zusatz von mineralischen Säuren abgeschieden wird. In kaltem wie in heissem Wasser löst sich die Monosulfosäure nur wenig, und sie scheidet sich deshalb aus heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten nicht ab. Die Säure wird durch wiederholtes Ausfällen aus Salzlösungen gereinigt und als ein körniger Niederschlag erhalten. Die Salze zeigen in gleicher Weise ein geringes Krystallisationsvermögen, sie krystallisiren aus heissen concentrirten Lösungen beim Abkühlen derselben nur als krystallinische Gebilde. — Wie die Benzidinmonosulfosäure, so gibt auch die Tolidinmonosulfosäure eine leicht lösliche Diazoverbindung. Im Gegensatz zur Monosulfosäure ist die Tolidindisulfosäure in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, und es scheidet sich die Säure beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in weissen Nädelchen ab. Die Salze der Säuren sind gleichfalls in wohl ausgebildeten Krystallformen zu erhalten; das Natronsalz krystallisirt in Würfeln, das Kalksalz in silberglänzenden, glimmerartigen Blättchen, das Barytsalz in Nadeln. Die Diazoverbindung der Tolidindisulfosäure ist äusserst schwer löslich und von gelbem Aussehen. Diese Reaction verläuft auch dann noch glatt, wenn man die schwefelsauren Salze des Benzidins und Tolidins mit mehr als der berechneten

Menge Schwefelsäure, z. B. mit der doppelt berechneten Menge, zur Trockne eindampft und dem Backprocess unterwirft.

Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 44 784). Gegenstand des Patentes Nr. 27 954 (J. 1884. 588) ist die Darstellung einer Reihe neuer Benzidinsulfonsulfosäuren und von Azofarbstoffen aus denselben. In dem Patent Nr. 33 088 (J. 1885. 517) ist ein Verfahren zur praktischen Darstellung derselben beschrieben worden, welche auf der einfachen und bequemen Herstellung des Benzidinsulfons selbst und der Ueberführung dieser Stoffe in Sulfosäuren beruht. Es hat sich nun ergeben, dass sich dasselbe Verfahren in derselben bequemen Weise auch zur Darstellung des Tolidinsulfons und von Sulfonsäuren aus denselben verwerthen lässt, wenn an Stelle des im Patent Nr. 33 088 verwendeten Benzidinsulfats das homologe Ortho-Tolidinsulfat gesetzt wird. — Trägt man Ortho-Tolidinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich bei Temperaturen unter 100° das Ortho-Tolidinsulfon, welches beim Erhitzen mit überschüssig rauchender Säure auf Temperaturen über 100 bis 170° in Tolidinsulfonmono- bezw. Disulfosäure übergeführt wird. — Am besten verfährt man in folgender Weise: 1 Th. Tolidinsulfat wird mit 4 Th. rauchender Schwefelsäure von 40° Anhydrid etwa 2 Stunden bis 80° erhitzt, das Reactionsprodukt auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Tolidinsulfonsulfat abgepresst, mit Alkali behufs Entfernung etwa vorhandener Sulfosäuren in die freie Basis übergeführt, wiederum abfiltrirt, dann mit Alkohol zur Entfernung von etwa vorhandenem unverändertem Tolidin ausgekocht, in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge das Tolidinsulfonsulfat ausgefällt. Man erhält so in quantitativer Ausbeute das Tolidinsulfon als gelbgrünen amorphen Niederschlag, der sich in verdünnter heisser Salzsäure leicht löst, beim Erkalten aber das salzsaure Salz als braungelbe Nadeln auskrystallisiren lässt. Das Sulfat ist in reinem Wasser schwer, in salzhaltigem Wasser leicht löslich. Beide Salze werden durch Kochen mit Wasser leicht zersetzt unter Bildung der Base. Durch Einwirkung von Salpetrigsäure bildet sich eine braun gefärbte, in Wasser schwer lösliche Tetrazoverbindung. — Trägt man nun das so gebildete Tolidinsulfonsulfat in rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt auf 120°, oder erhitzt man die zur Darstellung des Tolidinsulfons bei 80° erhaltene Schmelze auf 120°, bis eine Probe in alkalischem Wasser löslich geworden, also alles Sulfon in Sulfonsäure übergeführt ist, so findet man nach dem Eingiessen der Schmelze in Wasser zwei neue, bis jetzt nicht bekannte Tolidinsulfonsulfosäuren, und zwar die Mono- und Disulfosäure, welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass die Monosulfosäure aus ihren Salzen durch Essigsäure ausgeschieden wird, während dies die Disulfosäure nicht thut. — Man kann diese letztere Eigenthümlichkeit zur Trennung der beiden Sulfosäuren benutzen, und erhält dieselbe dann als zwei in neutralem kalten Wasser schwer löslich gefärbte Stoffe, welche sich in Alkali leicht unter

Bildung gelb gefärbter Salze auflösen, die durch Kochsalz aus der Lösung ausgeschieden werden. Während die Monosulfosäure in reinem kochenden Wasser unlöslich ist, löst sich die Disulfosäure in kochendem Wasser leicht auf und fällt aus der Lösung beim Erkalten auf Zusatz von Säure quantitativ wieder aus. Durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf dieselben bilden sich gelbbraun gefärbte Tetrazoverbindungen, welche beide in Wasser schwer löslich sind. Alle drei Verbindungen, sowohl das Tolidinsulfon wie dessen Mono- und Disulfosäuren geben in Form ihrer Tetrazoverbindungen mit Amiden, Phenolen und deren Sulfosäuren brauchbare direkt färbende Farbstoffe.

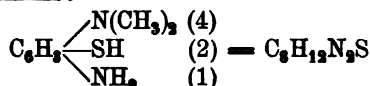
Gelbe und gelbrothe Farbstoffe aus Benzil. Nach R. Meyer in Reichenberg (D. R. P. Nr. 45 272) werden bei Einwirkung von Hydrazinsulfosäuren auf Benzil Verbindungen gebildet, welche in Form ihrer Alkalisalze als gelbe und gelbrothe Farbstoffe Verwendung finden können. Zur Darstellung dieser Farbstoffe wird 1 Mol. Benzil und die betreffende Hydrazinsulfosäure (2 Mol.) mit Wasser übergossen und das Gemisch dann so lange zum Sieden erhitzt, bis das in Wasser unlösliche Benzil verschwunden ist. Die Bildung der entstehenden Farbstoffsäuren erfolgt leicht. Einige der Farbstoffsäuren sind schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ab. Sind sie leicht löslich, so werden sie durch Neutralisiren ihrer Lösung mit Soda in die Natriumsalze übergeführt und diese durch Aussalzen oder Eindampfen in festem Zustande gewonnen. Statt der freien Hydrazinsulfosäuren können auch deren Alkalisalze benutzt werden, in welchem Falle direkt die entsprechenden Farbstoffsalze erhalten werden. — Eine Mischung von 2 Th. Phenylhydrazinsulfosäure, 1 Th. Benzil und 6 Th. Wasser wird z. B. so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt, bis das Benzil ganz oder fast ganz verschwunden ist, die entstandene Farbstoffsäure dann mit Soda neutralisirt und der Farbstoff selbst mit Kochsalz gefällt. Nach dem Trocknen bildet derselbe ein gelbes krystallinisches Pulver. Aus heissem Wasser, in welchem er leicht löslich ist, krystallisirt er in dunkelgelben Nadeln. Die entsprechende freie Säure bildet ebenfalls gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Das Natriumsalz der Benzilphenylhydrazinsulfosäure erhält man direkt, indem man 1 Th. Benzil mit einer wässerigen Lösung von 2,1 Th. phenylhydrazinsulfosaurem Natron kocht, bis das Benzil verschwunden ist und aus der Lösung den Farbstoff mit Kochsalz aussalzt. — Ersetzt man bei dem in diesen Beispielen beschriebenen Verfahren die Phenylhydrazinsulfosäure durch die äquivalente Menge von o-Tolylhydrazinsulfosäure, p-Tolylhydrazinsulfosäure, Xylylhydrazinsulfosäure, α-Naphtylhydrazinsulfosäure oder β-Naphtylhydrazinsulfosäure, so werden entsprechende Farbstoffe erhalten. — Das benzil-o-tolylhydrazinsulfosaure Natron bildet ein hochrothgelbes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. — Das benzil-p-tolylhydrazinsulfosaure Natron ist ein rothgelbes Pulver, welches ebenfalls in Wasser leicht löslich ist. — Das benzilxylylhydrazinsulfosaure Natron ist eben-

falls rothgelb und löst sich leicht in Wasser. — Die Benzil-α-Naphtylhydrazinsulfosäure krystallisirt ebenso wie die entsprechende β-Verbindung (aus Benzil- und β-Naphtylhydrazinsulfosäure) in kleinen, hellgelbbraunen Nädelchen; beide sind in Wasser schwer löslich.

Franceïne nennt C. Istrati[1]) Farbstoffe, welche durch Behandlung gechlorter Benzole mit Schwefelsäure entstehen. Die beste Ausbeute geben Tetra- und Pentachlorbenzol. Das aus letzteren entstehende Franceïn A hat die Zusammensetzung $C_{18}HCl_5O_5$.

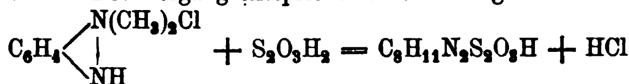
Franceïn. Georgesco und Mincou[2]) erhielten durch zehntägiges Erhitzen von 467 Grm. des bei 35° schmelzenden und bei 246° siedenden Tetrachlorbenzols mit 1,5 Kubikcentim. Schwefelsäure ein neues Franceïn, $C_{16}H_4Cl_8O_6$. Dasselbe löst sich wenig in Alkohol, leicht in Alkalilauge mit dunkelrother Farbe.

Herstellung von Schwefelabkömmlingen der Paradiamine und Umwandlung derselben in Methylenblau. Wird nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 45 839) das bei dem Methylenblau-Verfahren (Patent Nr. 1886) als Nebenprodukt entstehende Methylenroth in saurer Lösung mit Zinkstaub, Schwefelwasserstoff oder ähnlichen Reductionsmitteln behandelt oder mit Alkali versetzt, so tritt bekanntlich Entfärbung ein. (Berichte 12. 594, Annal. 230. 165.) Die Untersuchung der entfärbten Lösungen hat nun ergeben, dass im ersten Falle das Mercaptan des p-Amidodimethylanilins:



$$C_6H_3\begin{cases} N(CH_3)_2 & (4) \\ SH & (2) \\ NH_2 & (1) \end{cases} = C_8H_{12}N_2S$$

sich bildet, und dass im zweiten Falle, also durch Alkali, eine Base von der Zusammensetzung: $(C_8H_{11}N_2S)_2$ das „Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans" und eine Säure von der Formel: $C_8H_{11}N_2S(SO_3H)$ die „p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure" entstehen, welche im Nachstehenden als „Sulfid" und als „Sulfonsäure" bezeichnet werden sollen. — Es hat sich ferner gezeigt, dass dieselbe Sulfonsäure sich bildet, wenn das rothe, auf Salzsäurezusatz farblos werdende Oxydationsprodukt des p-Amidodimethylanilins (Pat. Nr. 1886) mit Unterschwefligsäure zusammentrifft. Der Vorgang entspricht der Gleichung:



$$C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2Cl \\ | \\ NH \end{cases} + S_2O_3H_2 = C_8H_{11}N_2S_2O_3H + HCl$$

Die Sulfonsäure lässt sich durch Reduction mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung in das Mercaptan und durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien in das Sulfid umwandeln. Andererseits geht das Sulfid durch Schwefligsäure glatt in die Sulfonsäure und durch Wasserstoffaufnahme in das Mercaptan über. — Die genannten neuen Schwefel-

1) Compt. rend. 106 S. 277.
2) Bullet. soc. chim. 50 S. 623.

abkömmlinge des p-Amidodimethylanilins besitzen dieselbe grosse Reactionsfähigkeit wie das p-Amidodimethylanilin selbst und theilen insbesondere mit diesem die Eigenschaft, bei gemeinsamer Oxydation mit Aminen und Phenolen in Abkömmlinge des Diphenylamins überzugehen, welche sich aber von den bekannten durch ihren Schwefelgehalt und ihre Neigung auszeichnen, sich in Leukoverbindungen oder Farbstoffe der Methylenblaugruppe umzulagern. — Wird z. B. das Mercaptan in molecularem Verhältniss mit Dimethylanilin in kalter und neutraler oder nur freie Essigsäure enthaltender Lösung oxydirt, so bildet sich ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, das Tetramethylindaminsulfid, dessen Lösung allmählich beim Stehen in der Kälte und schnell beim Erwärmen die bekannte Färbung der Methylenblaulösungen annimmt.

Aehnlich verhalten sich Diäthylanilin und entsprechende tertiäre Basen, auch Phenole, sowie primäre und secundäre aromatische Amine reagiren in gleicher Weise. So z. B. entsteht durch gemeinsame Oxydation des Mercaptans oder, des Sulfids mit dem Phenol ein Schwefelabkömmling des „Phenolblau", welches sich leicht in Methylenviolett umlagert. Diese Bildungsweisen und Eigenschaften des Mercaptans, des Sulfids und der Sulfonsäure sind bei einer Reihe von Paradiaminen als typisch erkannt worden. Hier handelt es sich nur um eine neue Darstellungsweise des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin und aus dem Methylenroth. — I. Die Darstellung des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin zerfällt in: 1. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure, 2. Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das p-Amidodimetylanilinmercaptan bezw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans, 3. Darstellung des Tetramethylindaminsulfids, 4. Umwandlung dieses wasserlöslichen grünen Farbstoffes in Methylenblau. — 1. Darstellung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure. Die Sulfonsäure bildet sich, wie bereits erwähnt, beim Zusammentreffen von zwei sehr unbeständigen und reactionsfähigen Verbindungen, der Unterschwefligsäure und dem rothen Oxydationsprodukt des p-Amidodimethylanilins. Es müssen daher anderweitige, das Resultat beeinflussende Umsetzungen dieser Stoffe durch das Verfahren möglichst ausgeschlossen werden. Aus diesem Grunde darf man zunächst die zur Bildung des rothen Oxydationsproduktes erforderliche Sauerstoffmenge (1 At.) nicht überschreiten. Bei einer weitergehenden Oxydation des Paradiamins entstehen violette oder blaue Farbstoffe, welche zur Darstellung der Sulfonsäure untauglich sind. Man muss ferner die Gegenwart oder das Auftreten von freier Schwefel- oder Salzsäure bei der Oxydation vermeiden, da diese sehr schnell zersetzend wirken. Die kurze Existenzdauer der Unterschwefligsäure erschwert die Anwendung derselben in völlig freiem Zustande. Man erhält aber sehr befriedigende Resultate, wenn man sie in Form ihrer stark sauer reagirenden und dennoch beständigen Thonerde- oder Chromoxydverbindungen auf das rothe Oxydationsprodukt einwirken lässt. — Zweckmässig lässt man in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 Kilogrm.

neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat (Berichte 16, S. 2235) in 100 Liter Wasser eine auf 10° abgekühlte Lösung von 5,5 Kilogrm. Kaliumdichromat in 60 Liter Wasser und 18 Liter Essigsäure von 50 Proc. unter fortwährendem Umrühren möglichst schnell in feinem Strahl einfliessen. Die Bildung des Oxydationsproduktes tritt augenblicklich ein, und bald scheidet sich dasselbe in Gestalt feiner bronzeglänzender Krystallnädelchen ab. Am Schlusse der Einwirkung ist ein Krystallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in vielem Wasser mit rein rother Farbe lösen muss. Man setzt dann sofort eine aus 22 Kilogrm. Natriumhyposulfit, 27 Kilogrm. krystallisirtem Thonerdesulfat und 70 Liter Wasser frisch bereitete Lösung von unterschwefligsaurer Thonerde hinzu und rührt anhaltend. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10 bis 20° geht der Krystallbrei allmählich in Lösung, und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Sulfonsäure in glänzenden schweren Kryställchen ab, deren Menge sich beim mehrstündigen Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtrirt dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter verdünnter Sodalösung, Filtriren und Ausfällen mit Essigsäure. — In obiger Vorschrift lässt sich das Sulfat durch das Acetat, Chlorhydrat oder andere neutrale Salze des p-Amidodimethylanilins ersetzen. Wendet man die chlorzinkhaltige Lösung seines Chlorhydrats an, welche man nach dem Verfahren des Patentes Nr. 1886 aus dem mittels Natriumnitrits dargestellten salzsauren Nitrosodimethylanilin durch Reduction mit Zinkstaub erhält, so muss man dieselbe zuvor mit Soda neutralisiren oder mit Natriumacetat umsetzen. — Man kann ferner das nach dem vorstehenden Verfahren oder vermittels anderer Oxydationsmittel dargestellte rothe Oxydationsprodukt unmittelbar nach seiner Darstellung abfiltriren, pressen und dann in die Lösung der genannten Thonerde- oder Chromoxydhyposulfite eintragen. Statt des Thonerdesulfats lassen sich alle Thonerde- und Chromoxydsalze verwenden. — Schliesslich kann man die Arbeit auch in der Weise ausführen, dass man die vorgeschriebene Menge der Kaliumdichromatlösung in die zuvor gemischten, stark sauer reagirenden Lösungen des p-Amidodimethylanilinsalzes und des Thonerde- bezw. Chromoxydhyposulfits schnell einlaufen lässt. Bei Anwendung des genannten Oxydationsmittels, welches an sich langsam auf Hyposulfite einwirkt, eilt dann die Bildung des rothen Oxydationsproduktes der Oxydation der Unterschwefligsäure voran. — Die in der angegebenen Weise erhaltene p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure krystallisirt in farblosen, meist schwach grau oder bläulich gefärbten, harten, glänzenden Krystallen, welche sich in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser und sehr leicht in verdünnten ätzenden oder kohlensauren Alkalien lösen. Mineralsäuren erhöhen die Löslichkeit der Säure in Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässerigen, sehr verdünnten Lösung eine prächtig purpurrothe, gegen Salzsäure unbeständige Färbung. — 2. Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosul-

fonsäure in das p-Amidodimethylanilinmercaptan bezw. in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans. a) Die Darstellung des Mercaptans aus der Sulfonsäure beruht auf der Abspaltung der Sulfogruppe unter gleichzeitiger Wasserstoffaufnahme. Dieser Reductionsvorgang findet bei der Behandlung der Sulfonsäure mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung statt. Aber auch andere Reductionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, bewirken eine gleiche Umwandlung. Zur Darstellung des Mercaptans in der Form eines haltbaren Zinksalzes werden 10 Kilogrm. Sulfonsäure in 200 Liter Wasser und 90 Kilogrm. concentrirter Salzsäure von 1,18 spec. Gew. gelöst; dann werden, mit Vermeidung zu starker Temperaturerhöhung, nach und nach 18 Kilogrm. Zinkstaub oder so viel dieses Reductionsmittels eingetragen, dass schliesslich das die Reduction begleitende Auftreten von Schwefelwasserstoff in eine lebhafte Wasserstoffentwicklung übergeht. Man filtrirt dann, verjagt aus dem Filtrat den noch gelösten Schwefelwasserstoff durch kurzes Aufkochen, kühlt ab, neutralisirt nahezu durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Natronlauge und setzt Natriumacetat hinzu, bis durch dasselbe in einer filtrirten Probe keine fernere Fällung mehr eintritt. Der reichlich entstandene Niederschlag des Mercaptanzinksalzes wird filtrirt, gewaschen, gepresst und getrocknet. Im trockenen Zustande bildet dieses Zinksalz ein feines, weisses, meist aber schwach blau oder grün gefärbtes Pulver. — Das p-Amidodimethylanilinmercaptan besitzt sowohl basische, als auch schwach saure Eigenschaften, wie bereits aus der Beschreibung seiner Darstellung hervorgeht. Seine Verbindungen mit Säuren sind farblos und äusserst leicht in Wasser löslich. An der Luft oxydirt es sich schnell zu dem Sulfid, und bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, in saurer Lösung oxydirt, bildet es Methylenroth. Eine schwefelwasserstofffreie, schwach salzsaure und stark verdünnte wässerige Lösung des Mercaptans zeigt auf Zusatz sehr geringer Mengen von Eisenchlorid zunächst eine schwach blaue Färbung, welche darauf schnell in ein missfarbiges unbeständiges Violettbraun umschlägt. Concentrirtere Lösungen werden durch allmählichen Zusatz von Eisenchlorid schliesslich blau gefärbt und gefällt. — b) Die Umwandlung der p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure in das Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans erfolgt durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien. Bei diesem Vorgange findet Abspaltung von Schwefligsäure statt. So scheidet sich z. B. aus einer mit stark überschüssigem Natronhydrat bereiteten Lösung des sulfonsauren Natrons (10 Kilogrm. Sulfonsäure, 20 Liter Natronlauge, 1,24 spec. Gew., 50 Liter Wasser) beim 24stündigen Stehen in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen das Sulfid ab. Ammoniak wirkt ähnlich, aber weniger kräftig. — Die Spaltung durch Säuren erläutert folgendes Beispiel: 10 Kilogrm. Sulfonsäure werden in 220 Liter Wasser und 34 Kilogrm. Salzsäure von 1,142 spec. Gew. gelöst und während ungefähr einer Stunde oder bis zum Aufhören der Schwefligsäureentwicklung auf 100° erhitzt. Aus der filtrirten und erkalteten, meist schwach grün gefärbten Lösung des chlorwasserstoffsauren Sulfids scheidet

sich dann die neue Base beim Uebersättigen mit einem Alkali oder mit Natriumacetat als ein bei starker Abkühlung erstarrendes Oel aus. — Zur völligen Reinigung des so erhaltenen Sulfids kann man seine Eigenschaft benutzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Lösungsmitteln zu lösen und diesen Lösungen durch Säuren wieder entzogen zu werden. Man laugt daher z. B. die mit Alkali übersättigte Sulfidlösung direkt mit Aether aus, behandelt die ätherischen Auszüge wiederholt mit entwässertem Chlorcalcium, bis dieses sich nicht mehr blau oder grün färbt, und schüttelt die nunmehr rein gelb gefärbten Sulfidlösungen mit den erforderlichen Mengen von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure u. dgl. aus. Auf diesem Wege erhält man die entsprechenden Salze des Sulfids in fester Form. Dieselben zeigen, mit Ausnahme des Pikrats und Rhodanats, keine Neigung zum Krystallisiren und nehmen leicht eine grünliche Färbung an. Aus den Auflösungen der gereinigten Sulfidsalze wird das Sulfid als ein lebhaft gelber, aus Oeltröpfchen bestehender Niederschlag durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze ausgefällt. In wässeriger Schwefligsäure tritt zunächst Lösung und dann schnelle Umwandlung des Sulfids in Sulfonsäure ein, welche sich in farblosen Krystallen ausscheidet. Durch nascirenden Wasserstoff wird das Sulfid schnell zum Mercaptan reducirt. Schwefelwasserstoff wirkt in gleicher Weise. Wässerige und verdünnte Lösungen der Sulfidsalze nehmen auf Zusatz von Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Mercuronitrat und ähnlichen Oxydationsmitteln eine intensive Rothfärbung an, welche gegen Salzsäure beständig ist. — 3. Darstellung des Tetramethylindaminsulfids ($2C_{16}H_{20}N_3SCl + ZnCl_2$). Wie bereits erwähnt, bildet sich bei der gemeinsamen Oxydation gleicher Moleküle p-Amidodimethylanilinmercaptan und Dimethylanilin ein in Wasser mit grüner Farbe löslicher Farbstoff, welcher zum Hinweis auf seinen Ursprung als Tetramethylindaminsulfid bezeichnet wurde. Ein Farbstoff von denselben Eigenschaften entsteht bei der gleichen Behandlung des Sulfids, nur ist in diesem Falle eine geringere Menge des Oxydationsmittels zur Farbstoffbildung erforderlich. In nachstehenden Beispielen wird die Darstellung dieses Farbstoffes aus dem Mercaptan und aus dem Sulfid beschrieben. — a) Zur Darstellung aus dem p-Amidodimethylanilinmercaptan werden 10 Kilogrm. Mercaptanzinksalz und 6 Kilogrm. Dimethylanilin in 16 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 400 Liter Wasser gelöst. In die mit Natriumacetat bis zur bleibenden Trübung versetzte und dann mit Essigsäure wieder aufgehellte, auf 0° abgekühlte Lösung lässt man darauf eine Lösung von 10 Kilogrm. Kaliumdichromat in 150 Liter Wasser unter beständigem Rühren einlaufen und salzt dann den entstandenen grünen Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz und Chlorzink aus. Der Niederschlag wird filtrirt, gepresst und bei möglichst niederer Temperatur getrocknet. Im trockenen Zustande bildet der Farbstoff ein dunkel blaugrünes Pulver, welches sich leicht und vollständig in kaltem Wasser mit grüner Farbe löst. Diese Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt und

gefällt. Auf Tanninbeize fixirt sich der Farbstoff mit grüner Farbe. — b) Zur Darstellung aus dem Bisulfid des p-Amidodimethylanilinmercaptans werden das aus 10 Kilogrm. Sulfonsäure dargestellte Sulfid und 5 Kilogrm. Dimethylanilin mit der zur Bildung ihrer neutralen Chlorhydrate erforderlichen Menge Salzsäure in 350 Liter Wasser gelöst. Die mit Natriumacetat und Essigsäure, wie oben, versetzte Lösung wird dann in der Kälte mit einer Auflösung von 4 Kilogrm. Kaliumdichromat in 60 Liter Wasser oxydirt. — 4. Umwandlung des Tetramethylindaminsulfids in Methylenblau. Die Lösungen des grünen Farbstoffes zeigen den bereits erwähnten Farbenumschlag in die bekannte Tönung des Methylenblaus schon bei 1 bis 2tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade und fast sofort beim Aufkochen. Auch die auf der Faser durch Färben oder Drucken fixirte Tanninverbindung des grünen Farbstoffes geht beim Dämpfen schnell in eine Methylenblaufärbung über. Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem Tetramethylindaminsulfid ist es daher nur erforderlich, die Lösung des letzteren während kurzer Zeit bis zum Kochen zu erhitzen und das Methylenblau dann auf bekannte Weise durch Kochsalz und Chlorzink abzuscheiden oder anderweitig aufzuarbeiten. — Zur Darstellung des Methylenblaus aus dem p-Amidodimethylanilin verbindet man zweckmässig die beschriebenen vier Arbeiten in der angegebenen Reihenfolge und ohne Abscheidung oder weitere Reinigung der Zwischenprodukte (Merkaptan bezw. Sulfid, grüner Farbstoff). Man reducirt daher entweder die Sulfonsäure zum Mercaptan oder wandelt sie durch Behandeln mit Natronlauge bezw. durch Erhitzen mit Salzsäure in das Sulfid um, stellt dann neutrale oder nur freie Essigsäure enthaltende Salzlösungen dieser Produkte dar, setzt ein neutrales Dimethylanilinsalz in molekularem Verhältniss hinzu, oxydirt die gemischten Salzlösungen zu dem wasserlöslichen grünen Farbstoff und beendigt die Methylenblaubildung dann durch kurzes Aufkochen oder längeres Stehenlassen der grünen Farbstofflösung. — II. Darstellung von Methylenblau aus Methylenroth. Die eingangs erwähnte Thatsache, dass die durch Reductionsmittel entfärbten Methylenrothlösungen als wesentlichen Bestandtheil das p-Amidodimethylanilinmercaptan enthalten, lässt sich mit Hinzunahme der im Vorstehenden geschilderten Eigenschaften dieses Schwefelderivates zu einer Ueberführung von Methylenroth in Methylenblau verwerthen. Man verfährt z. B. in der Art, dass man die in üblicher Weise mit Zinkstaub reducirten, farblosen und stark sauren Methylenrothlaugen der Methylenblaufabrikation durch einen Luftstrom von Schwefelwasserstoff befreit, filtrirt und dann durch vorsichtigen Zusatz von Kalkmilch oder Natronlauge und schliesslich von Sodalösung nahezu neutralisirt. Der sich ausscheidende, schwach bläulich gefärbte, fein flockige Niederschlag enthält dann neben Leukoverbindungen das Zinksalz des Mercaptans. Man filtrirt, löst das Zinksalz in verdünnter Salzsäure, setzt die durch eine Vorprobe ermittelte, zur Bildung des Tetramethylindaminsulfids erforder-

liche Menge einer neutralen Dimethylanilinchlorhydratlösung hinzu, und verfährt im Uebrigen bezüglich der Darstellung des grünen Farbstoffes und dessen Umwandlung in Methylenblau, wie dies in der vorstehend beschriebenen dritten und vierten Art des Methylenblauverfahrens näher angegeben ist [1]).

Thiamine nennt C. Bennert (D. R. P. Nr. 45 887, 45 888 und 45 889) schwefelhaltige organische Farbstoffe, welche entstehen bei Reactionen zwischen der Schwefeldioxydgruppe und einem aromatischen Amin oder einem Gemisch mehrerer aromatischer Amine, und zwar jedesmal dann, wenn man auf diese die Schwefeldioxydgruppe bei höherer Temperatur in geschlossenem Gefäss einwirken lässt. — Sowohl das Schwefeldioxyd wie die schweflige Säure, welche aus den schwefligsauren Salzen der Amine („Aminsulfite") oder den Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd („Sulfitamine", s. Schiff, Ann. 140, 125 u. 126), oder aus Gemischen von Aminsalzen mit schwefligsauren Salzen unter den angegebenen Reactionsbedingungen in Freiheit gesetzt werden, liefern mit den Aminen die Thiamine. Ebenso erhält man dieselben, wenn das Schwefeldioxyd oder die Schwefligsäure den Aminen mechanisch beigemengt oder wenn Schwefeldioxyd in die erhitzten Amine unter Druck eingeleitet wird. — Die für die Reaction geeignetste Temperatur ist etwa 240 bis 300°. In Gegenwart Wasser entziehender Mittel, wie geschmolzenen Chlorcalciums, lässt sich die Reaction auch bei niedrigeren Temperaturen, und zwar herunter bis zu 200° noch bewirken. — Die Thiamine bilden mehr oder weniger stark, zumeist blau gefärbte Stoffe. Sie besitzen die ganz charakteristische Eigenschaft, in weitaus den meisten Lösungsmitteln unlöslich zu sein. Man befreit die rohe Schmelze von den meisten Beiprodukten, indem man sie in angesäuertem Wasser auskocht, den abfiltrirten Farbstoff in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte löst und aus dieser Lösung durch Eingiessen derselben in Wasser wieder abscheidet. — Es wird Sulfitanilin in einem geschlossenen Gefäss mit oder ohne Bewegung äusserst langsam bis auf ungefähr 250° erhitzt. Der Druck im Gefäss steigt gewöhnlich auf 30 bis 40 Atm., entsprechend der angewendeten Substanzmenge. Nachdem der Druck nicht mehr steigt, setzt man das Erhitzen noch einige Stunden fort; im Ganzen erfordert die Arbeit ungefähr 10 Stunden. Diese Zeit, sowie der Druck hängen jedoch vollständig von der Menge und den Nebenumständen ab. Man hat während der Operation streng darauf zu achten, dass die Manometerverbindung sich nicht durch sublimirende Stoffe verstopft. Die Reactionsmasse wird mit angesäuertem Wasser ausgekocht und das abfiltrirte Produkt zur weiteren Reinigung in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und durch Eingiessen der Lösung in Wasser wieder abgeschieden, welches Verfahren das Produkt in genügender Reinheit liefert. — Bennert gibt eine ganze Anzahl von Beispielen (Engl. P. 1886 Nr. 13 466 u. 13 473).

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 46.

Sulfonfluoresceïn beschreiben J. Remsen und C. W. Hayes[1]. 1 Th. trockne o-Sulfobenzoësäure wird mit 1,2 Th. Resorcin gemischt und die Mischung in einer grossen Proberöhre oder einem kleinen Becherglase in ein Bad von concentrirter Schwefelsäure gestellt. Die Mischung wird mit einem Thermometer versehen und langsam erhitzt. Die Säure löst sich im schmelzenden Resorcin; bei 175° wird Wasser entbunden und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Wenn man etwa 7 Stunden lang die Temperatur auf 175 bis 185° erhalten hat, ist die Flüssigkeit tief roth geworden und beginnt nun sich mit glänzenden gelben Krystallblättern zu erfüllen, bis sie zu einem dicken fast starrem gelben Brei geworden ist. Die erkaltete Masse löst sich in heissem Wasser mit rother Farbe, bisweilen wird eine geringe Menge eines braunen, flockigen Niederschlages beobachtet. Die klare Lösung wird auf ein geringes Volumen eingedampft; beim Erkalten scheiden sich dann röthlich gelbe, strahlenförmig verwachsene Krystalle aus, welche filtrirt und mit Aether gewaschen werden, bis die Waschflüssigkeit farblos abläuft. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist die Substanz blass strohgelb und erscheint, wenn die Krystallisation langsam erfolgte, in durchsichtigen radial angeordneten Krystallblättern. Dieselben verlieren nach mehrstündigem Erhitzen auf 106 bis 123° 8,5 Proc. Krystallwasser, welches sie beim Stehen an der Luft rasch wieder aufnehmen. Aus der Bestimmung des Schwefels und des Wassers wurde die Formel $C_{19}H_{12}O_6S + 2H_2O$ abgeleitet.

Fluoresceïn. R. Meyer und O. Oppelt[2]) besprechen die Constitutionsformel dieses Farbstoffes.

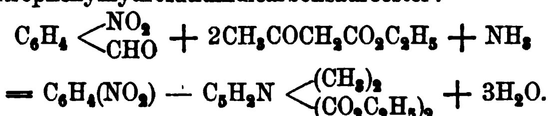
Die Constitution des Auramins bespricht C. Gräbe[3]). (J. 1887. 723 u. 787.)

2. **Chinolin- und Acridinfarbstoffe.** Oxychinolinabkömmlinge erhalten M. Conrad und L. Limpach in Aschaffenburg (D. R. P. Nr. 42 276) durch Erhitzen von aromatischen β-Amidocrotonsäureestern oder aromatischen β-Amido-β-phenylacrylsäureestern. — Zur Herstellung des γ-Oxychinaldins wird Phenylamidocrotonsäureester in einer Retorte mit abwärts gerichtetem Kühler rasch auf 240 bis 250° erhitzt und diese Temperatur nur einige Minuten auf dieser Höhe gehalten. Ein Zusatz einer geringen Menge eines die Condensation befördernden Salzes, z. B. Chlorzink, bedingt den Verlauf der Reaction bei etwas niedrigerer Temperatur. Unter starkem Aufschäumen destillirt der durch die Reaction abgespaltene Aethylalkohol neben Carbanilid und anderen flüchtigen Bestandtheilen ab und in der Retorte bleibt eine zähe, allmählich fest werdende Masse, der durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser oder verdünnten Säuren das gebildete γ-Oxychinaldin entzogen wird. Aus der sauren Lösung lässt sich das γ-Oxychinaldin durch Zusatz von

1) Amer. Chem. Journ. 9 S. 372; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 243.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3376.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 3260.

Soda oder Ammoniak fällen. Aus der heissen wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten gut ausgebildete Krystalle aus, die einen bitteren Geschmack besitzen und in getrocknetem Zustande bei 230 bis 231° schmelzen. — Ausser dem γ-Oxychinaldin ($C_{10}H_9NO$) sind noch folgende Präparate nach obigem Verfahren bisher dargestellt. Das Orthomethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{11}H_{11}NO$), dargestellt aus Orthotolylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 259 bis 261°. — Das Paramethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{11}H_{11}NO$), dargestellt aus Paratolylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 273 bis 275°. — Das Dimethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{12}H_{13}NO$), dargestellt aus Metaxylylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 263 bis 265°. — Das Trimethyl-γ-Oxychinaldin ($C_{13}H_{15}NO$), dargestellt aus Pseudocumylamidocrotonsäureester; zersetzt sich bei Temperaturen über 285° unter theilweiser Sublimation. — Das Orthomethoxy-γ-Oxychinaldin ($C_{11}H_{11}NO_2$), dargestellt aus Orthoanisylamidocrotonsäureester; Schmelzpunkt 226°. — Das Paramethoxy-γ-Oxychinaldin ($C_{11}H_{11}NO_2$), dargestellt aus Paraanisylamidocrotonsäureester; schmilzt bei 290° unter Zersetzung. — Das α-Naphto-γ-Oxychinaldin ($C_{14}H_{11}NO$), dargestellt aus α-Naphtylamidocrotonsäureester; schmilzt noch nicht bei 300°. — Das β-Naphto-γ-Oxychinaldin ($C_{14}H_{11}NO$), dargestellt aus β-Naphtylamidocrotonsäureester; schmilzt noch nicht bei 310°. — Das α-Phenyl-γ-Oxychinolin ($C_{15}H_{11}NO$), dargestellt aus Phenylamido-β-Phenylacrylsäureester; Schmelzpunkt 254 bis 255°.

Metaamidophenyllutidindicarbonsäureäther. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 42 295) reagirt Metanitrobenzaldehyd mit Acetessigester und alkoholischem Ammoniak nach folgender Gleichung unter Bildung von Metanitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester:



$$C_6H_4 <\begin{matrix} NO_2 \\ CHO \end{matrix} + 2CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + NH_3$$

$$= C_6H_4(NO_2) - C_5H_2N <\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ (CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} + 3H_2O.$$

Der Metanitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester geht durch Oxydation mit Salpetrigsäure in den m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureester über und dieser durch Reduction in den entsprechenden Amidoester. — m-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) wird mit 2 Mol. Acetessigester und etwas mehr als 1 Mol. alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Stehenlassen krystallisiren hellgelbe Tafeln (vom Schmelzpunkt 161°) von m-Nitrophenylhydrolutidindicarbonsäureester. Letzterer wird weiter gelöst in Alkohol unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure. Hierauf erfolgt Einleiten von gasförmiger Salpetrigsäure in die kochende alkoholische Lösung. Beim Abkühlen krystallisirt das Nitrat des m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureesters in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 129 bis 130° aus. Der Ester selbst bildet weisse Tafeln und schmilzt bei 65 bis 66°. Dieser liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure den m-Amidophenyllutidindicarbonsäureester. Derselbe bildet eine zweisäurige Base vom Schmelzpunkt 110°. Der

m-Amidophenyllutidindicarbonsäureester gibt mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe; solche Farbstoffe werden auch erhalten durch Diazotiren des Amidoesters und Einwirkung des Diazoesters auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren.

Benzoflavine. Wenn man nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 43 714) auf ein Gemisch von 1 Mol. eines aromatischen Metadiamins und 1 Mol. seines salzsauren oder schwefelsauren Salzes 1 Mol. Benzaldehyd einwirken lässt, so erhält man Tetraamidosubstitutionsprodukte des Triphenylmethans bezw. seiner Homologen. Der Process verläuft in der Weise, dass sich zunächst aus 1 Mol. der Base und 1 Mol. des Aldehyds eine dem Benzylidenanilin $C_6H_5N.CH.C_6H_5$ entsprechende Verbindung bildet, welche sich dann mit dem Salz jener Base zu einem Triphenylmethanabkömmlinge vereinigt. Diese neuen Tetraamine gehen unter dem Einfluss Ammoniak abspaltender Mittel in Hydrodiamidophenylacridine über, aus welchen durch Oxydation Diamidophenylacridine gebildet werden. Diese Acridinabkömmlinge, welche Benzoflavine genannt werden sollen, sind rein gelbe Farbstoffe und eignen sich vorzüglich zum Färben von mit Tannin gebeizter Baumwolle. — Zur Darstellung des Monobenzyliden-m-Toluylendiamins werden 12 Kilogrm. m-Toluylendiamin mit Wasser angerieben und mit 10,6 Kilogrm. Benzaldehyd versetzt. Die Masse erwärmt sich und scheidet die neue Verbindung als halbflüssiges Harz ab, welches nach und nach ganz hart wird. Dasselbe wird gepulvert, ausgewaschen und getrocknet. — Zur Darstellung des Tetraamidoditolylphenylmethans werden 75 Kilogrm. Monobenzyliden-m-Toluylendiamin und 85 Kilogrm. schwefelsaures m-Toluylendiamin mit 500 Kilogrm. Wasser so lange auf 60 bis 70° erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und die gebildete Leukobase mit Alkalien gefällt. — Anstatt zunächst das Monobenzyliden-m-Toluylendiamin abzuscheiden und dann mit einem Salze des Metadiamins zu condensiren, kann man auch die Darstellung der Tetraamidobasen in einer Operation vornehmen. Es werden z. B. 48 Kilogrm. schwefelsaures m-Toluylendiamin mit 20 Kilogrm. Natronlauge von 40 Proc. und 30 Liter Wasser zusammengerieben; zu dem entstandenen Brei fügt man 10,6 Kilogrm. Benzaldehyd in 24 Kilogrm. Alkohol von 95° T. und erwärmt so lange auf 60°, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird die gebildete Base mit Soda oder Natronlauge ausgefällt, ausgewaschen, gepresst und getrocknet. Oder 61 Kilogrm. m-Toluylendiamin und 98 Kilogrm. seines salzsauren Salzes werden in 200 Kilogrm. Alkohol gelöst und mit 53 Kilogrm. Benzaldehyd versetzt. Nachdem die Masse einige Zeit im Wasserbade auf 70 bis 80° erhitzt worden ist, beginnt die Ausscheidung des in Alkohol sehr schwer löslichen salzsauren Salzes der Tetraamidobase. Sobald diese Ausscheidung aufgehört hat, lässt man die breiartig erstarrte Masse erkalten und filtrirt. Das auf dem Filter gesammelte, mit Alkohol gewaschene salzsaure Salz der neuen Base ist bei Anwendung reiner Materialien vollkommen rein

und zur weiteren Verarbeitung geeignet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{24}N_4$, 2HCl. — Zur Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins wird 1 Kilogrm. des salzsauren Tetraamidoditolylphenylmethans mit 5 Kilogrm. einer Salzsäure von 13 Proc. in einem Druckkessel mehrere Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten besteht der Kesselinhalt aus einem festen Kuchen feiner, röthlich gefärbter Nadeln des salzsauren Hydrodiamidodimethylphenylacridins, welches ohne Weiteres zur Farbstoffdarstellung verwendet werden kann. Die Zusammensetzung der Hydrobase wird durch die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ ausgedrückt. Die Salzsäure lässt sich hierbei durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink u. s. w. ersetzen. — Das Hydrodiamidodimethylphenylacridin wird bereits durch den Sauerstoff der Luft in das Diamidodimethylphenylacridin übergeführt, so dass bei dem Versuche, die Salze der Hydrobase umzukrystallisiren, stets Farbstoffbildung eintritt. Wenn es nun auch gelingt, mittels Durchleitens von Luft durch die Lösungen der Hydrobase Farbstoff darzustellen, so kommt man doch rascher zum Ziele, wenn man gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, anwendet. Man verfährt in der Weise, dass man eine verdünnte, salzsaure und Chlorzink haltende Lösung von 100 Kilogrm. Hydrobase mit 350 Kilogrm. einer Eisenchloridlösung von 30 Proc. in der Kälte versetzt; der Farbstoff scheidet sich sofort als gelber voluminöser Niederschlag ab, den man abfiltrirt, presst und trocknet. Die Farbstoffbase besitzt die der Formel $C_{21}H_{19}N_3$ entsprechende Zusammensetzung. — An Stelle des m-Toluylendiamins lässt sich zum Zwecke der Darstellung eines Benzoflavins auch m-Phenylendiamin verwenden. — Die Benzoflavine lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; aus ihren wässerigen Lösungen werden sie durch verdünnte Salzsäure gefällt. Concentrirte Schwefelsäure liefert mit den Farbstoffen gelbliche Lösungen von starker grüner Fluorescenz. Besonders charakteristisch für die Benzoflavine ist die sehr intensive gelbgrüne Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen, die durch Zusatz von verdünnten Säuren verschwindet. Die Farbstoffbasen sind farblose Verbindungen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Nach ferneren Angaben Desselben (D. R. P. Nr. 43 720) hat sich herausgestellt, dass Benzaldehyd auch auf die neutralen Salze der aromatischen Metadiamine unter Bildung des entsprechenden Salzes des Tetraamidotriphenlymethans oder eines seiner Homologen einwirkt. Ein Gemisch von 100 Kilogrm. schwefelsaurem m-Toluylendiamin mit 200 Kilogrm. Alkohol von 50 Proc. und 25 Kilogrm. Benzaldehyd wird z. B. einige Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Salz des m-Toluylendiamins löst sich nach und nach auf, und es scheidet sich schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan als sandiges Krystallpulver ab. Letzteres Salz hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}N_4$, $2H_2SO_4$ und kann direkt für die Darstellung des Hydrodiamidodimethylphenylacridins benutzt werden. Zu diesem Zwecke werden 100 Kilogrm. schwefelsaures Tetraamidoditolylphenylmethan in 360 Kilogrm. Salz-

säure von 16,5 Proc. gelöst und mehrere Stunden im Druckkessel auf 160° erhitzt. Die erhaltene Hydrobase wird in oben angegebener Weise weiter verarbeitet.

Nach weiteren Angaben Desselben (D. R. P. Nr. 45 294) vollzieht sich die Abspaltung von Ammoniak aus Tetraamidotritolylmethan beim Erhitzen der Base mit dem sechsfachen Gewichte einer 16proc. Salzsäure im Druckkessel auf 160°. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz der Hydrobase wird in viel Wasser heiss gelöst und zur Darstellung von Methylbenzoflavin mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Chlorzink oxydirt; man verbraucht auf 1 Kilogrm. Tetraamidobase 2,5 bis 5 Kilogrm. einer 20proc. Eisenchloridlösung. — Die charakteristischen Eigenschaften des Benzoflavins wiederholen sich beim Methylbenzoflavin; dieser Farbstoff bildet ein gelbrothes Pulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; die alkoholische Lösung zeigt die bekannte gelbgrüne Fluorescenz. Lösung des Farbstoffes die Base in gelblichen Flocken. — Darstellung von Amidobenzoflavinen aus den isomeren Nitrobenzaldehyden und Metatoluylendiamin. Da das Arbeitsverfahren bei der Darstellung der drei Amidobenzoflavine gleich ist, einerlei, ob man vom Ortho-, Meta- oder Paranitrobenzaldehyd ausgeht, so möge als Beispiel die Darstellung des Paraamidobenzoflavins beschrieben werden. Auch zur Darstellung des Paranitrotetraamidoditolylphenylmethans kann man zunächst das einfache Condensationsprodukt aus 1 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. Metatoluylendiamin das Paranitrobenzylidenmetatoluylendiamin darstellen und dasselbe dann auf 1 Mol. eines Salzes des Metatoluylendiamins einwirken lassen; zweckmässiger verfährt man jedoch so, dass man beide Operationen vereinigt und folgendermaassen arbeitet: Eine Mischung von 21,5 Kilogrm. Paranitrobenzaldehyd mit 34,7 Kilogrm. Metatoluylendiamin, 28 Kilogrm. Salzsäure von 22,5° B. und 100 Kilogrm. 96proc. Alkohol wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte salzsaure Salz der Nitroleukobase wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus seiner wässerigen Lösung fällen Alkalien die Nitroleukobase als gelblich weisse Flocken, schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zur Darstellung des Nitrotetraamidoditolylphenylmethans wendet man u. a. auch das Verfahren des ersten Zusatz-Patentes an, indem man den Benzaldehyd durch die äquivalente Menge Paranitrobenzaldehyd ersetzt. Das schwefelsaure Salz, welches nach diesem Verfahren erhalten wird, bildet ein blassröthlich gelbes Krystallpulver. — Zur Darstellung des Pentaamidoditolylphenylmethans lässt man reducirende Mittel nach bekannten Methoden auf die Paranitroleukobase einwirken, so entsteht das Pentaamidoditolylphenylmethan. Z. B.: 26,5 Kilogrm. der salzsauren Nitroleukobase werden nach und nach in eine erwärmte Mischung von 45 Kilogrm. Zinnchlorür mit 120 Kilogrm. Salzsäure von 22,5° B. eingetragen. Nach beendeter Reduction wird die entstandene Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff bis zur Entfernung des Zinns behandelt und filtrirt;

aus dem Filtrat wird die Base durch Alkalien in krystallinischem Zustande gefällt, sie ist farblos und in kochendem Wasser ziemlich löslich; in den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird durch Eisenchlorid besonders leicht beim Erwärmen eine bräunliche rothe Färbung hervorgerufen. — Zur Darstellung des Hydrotriamidodimethylphenylacridins werden 10 Kilogrm. Pentaamidoditolylphenylmethan mit 60 Kilogrm. einer 16proc. Salzsäure im Druckkessel einige Stunden auf 160° erhitzt; nach dem Erkalten hat sich das gebildete Hydrotriamidodimethylphenylacridin fast vollständig ausgeschieden; es wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. So gewonnen, bildet es ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, aus dessen wässeriger Lösung die freie Base durch Alkalien in gelblich weissen Flocken gefällt wird. — Zur Darstellung des Paraamidobenzoflavins lässt man in eine mit viel Wasser verdünnte und mit Chlorzink versetzte Lösung von 30 Kilogrm. der Hydrobase in 30 Kilogrm. Salzsäure von 22,5° B. 150 Kilogrm. einer 20proc. Eisenchloridlösung langsam einlaufen. Der Farbstoff fällt sofort aus; er wird abfiltrirt, mit einer ganz verdünnten Kochsalzlösung ausgewaschen, gepresst und getrocknet. In seinen Eigenschaften gleicht er ganz den übrigen Benzoflavinen.

Wenn man ferner (D. R. P. Nr. 45298) 10 Kilogrm. Tetraamidoditolylphenylmethansulfat in der fünffachen Menge Schwefelsäure von 66° B. auflöst und bei 5 bis 15° mit 4,6 Kilogrm. Nitrirsäure (d. i. eine Mischung von 2 Th. Schwefelsäure 66° B. und 1 Th. Salpetersäure 44° B.) versetzt, so wird die Leukobase in ein Mononitrosubstitutionsprodukt übergeführt. Aus der mit Wasser verdünnten Reactionsmasse fällt man die Nitroleukobase durch Sodalösung und reinigt sie durch Auflösen in verdünnten Säuren, Filtriren der Lösung und Fällen der letzteren mit Alkalien. Auch das schwefelsaure Salz der Nitroleukobase, welches in verdünntem Alkohol schwer löslich ist, kann man zu ihrer Reindarstellung benutzen. — Das nitrirte Tetraamidoditolylphenylmethan bildet ein orangefarbenes Pulver, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; in Benzol ist es weniger schwer, in Eisessig leicht löslich. Sehr wahrscheinlich ist diese Nitroleukobase mit derjenigen identisch, die durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd mit m-Toluylendiamin entsteht. — Durch Reduction wird sie in ein Pentaamidoditolylphenylmethan übergeführt, aus dem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140 bis 160° ein Hydrotriamidodimethylphenylacridin gebildet wird. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Amidobenzoflavin, welches genau so färbt, wie das Paraamidobenzoflavin.

Farbstoffe aus p-Amidophenylpiperidin wurden von E. Lellmann und W. Geller[1]) hergestellt. So erhält man durch Oxydation neben einer äquivalenten Menge eines primären, secundären oder tertiären aromatischen Amines Indamine von blauem bis grünem

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2287.

Tone. Behufs Darstellung dieser zersetzlichen Farbstoffe gibt man zu einer neutralen kalten Lösung der salzsauren Basen die theoretische Menge Kaliumbichromatlösung und fällt nach beendigter Oxydation durch Chlorzink. Führt man die Oxydation neben Metadiaminen, wie Metaphenylen- oder Metatoluylendiamin, aus, so entstehen intensiv blaufärbende Stoffe, welche durch Chlorzink als braunes Pulver gefällt werden können. Bei dieser Oxydation gewinnt man meist anfänglich eine braune Lösung, welche Seide aber dennoch blau färbt und erst auf Zusatz von etwas Soda in blau umschlägt. Ihre Zugehörigkeit zur Gruppe des Toluylenblau zeigen diese Farbstoffe noch durch ihre Veränderlichkeit beim Kochen in sauren Lösungen: das Toluylenderivat liefert hierbei einen rothen, das Phenylenprodukt einen mehr violetten Farbstoff, welche beide aus concentrirten Lösungen durch Kochsalz und Chlorzink gefällt werden können.

Piperidinfarbstoffe erhielt B. Lachowicz[1]) aus Piperidin mit Benzochinon, Toluchinon und Naphtochinon.

3. **Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe.** Dioxynaphtalinmonosulfosäure. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 42 261) geht von dem Natronsalz der nach Patent Nr. 38 281 erhaltenen Naphtalintrisulfosäure aus. Zunächst werden 4 Th. desselben in ein auf etwa 250° erhitztes Gemisch von 10 Th. Aetznatron und 1 Th. Wasser eingetragen und so lange bei der angegebenen Temperatur erhitzt, bis das eintretende Schäumen aufgehört hat und eine Probe der flüssigen Schmelze nach dem Auflösen in Salzsäure auf Zusatz von Ammoniak eine rothbraune Färbung mit blauer Fluorescenz zeigt. Man kocht alsdann die Schmelze mit Säure, um die gebildete Schwefligsäure zu entfernen, und erhält nach Zusatz eines Alkalis eine wässerige Lösung des Natronsalzes einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure, deren Salze in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind, so dass sie aus dem trockenen Salzgemisch durch Ausziehen mit 80proc. Alkohol isolirt und rein dargestellt werden.

Verfahren zur Trennung der sog. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure von der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure. Während nach der Angabe derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 44 248 und 44 249) das β-naphtylamin-β-monosulfosaure Kupfer musivgoldglänzende Krystalle bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten. Demnach ist die Trennung dadurch zu erreichen, dass man 20 Kilogrm. des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflöst und dann mit einer Auflösung von 10 Kilogrm. Kupfervitriol in 30 Liter Wasser versetzt. Man lässt hierauf das Gemisch etwas erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Kupfersalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salzsäure oder

1) Monatsh. f. Chemie 1888 S. 505.

Schwefelsäure abgeschieden werden, oder man setzt das Kupfersalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. Um die δ-Säure in chemisch reinem Zustande zu erhalten, empfiehlt es sich, die aus dem Kupfersalz abgeschiedene Säure noch einmal in das Barytsalz überzuführen und letzteres durch Umkrystallisiren zu reinigen. — Eine Vereinfachung des Verfahrens besteht darin, dass man nicht die ganze Menge der β-Naphtylaminmonosulfosäuren in die Kupfersalze überführt, sondern nur die β-Säure, und daher so lange Kupfervitriollösung zusetzt, als noch ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Kupfer erfolgt. — Während das Bleisalz der β-Naphtylamin-β-monosulfosäure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Lösung des Natronsalzes der β-Naphtyamin-β-monosulfosäure sofort sich abscheidet, wird das Bleisalz der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten. — Bei der Trennung der beiden Säuren kann man demnach 20 Kilogrm. des Natronsalzes eines Gemisches der beiden Säuren in 300 Liter kochendem Wasser auflösen und diese Lösung mit einer Auflösung von 13 Kilogrm. salpetersaurem oder essigsaurem Blei in 30 Liter Wasser versetzen. Man lässt hierauf erkalten und filtrirt dann das ausgeschiedene Bleisalz der β-Naphthylamin-β-monosulfosäure ab. Aus der Lösung kann die β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure auf Zusatz von Salpetersäure abgeschieden werden, oder man setzt das Bleisalz der δ-Säure mit Soda in das Natronsalz um. — Bei dieser Trennung kann man das Verfahren in der Weise vereinfachen, dass man nur so viel Bleinitrat oder Bleiacetat zusetzt, als noch sofort oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Blei entsteht. Die von dem letzteren abfiltrirte Lösung enthält sodann das Natronsalz der β-Naphytilamin-δ-monosulfosäure.

Zur Herstellung einer neuen α-N a p h t o l d i s u l f o s ä u r e werden nach Angabe derselben A k t i e n g e s e l l s c h a f t (D. R. P. Nr. 45 776) unter Umrühren und Kühlung allmählich 20 Kilogrm. Naphtalin mit 100 Kilogrm. rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt versetzt, wobei das Naphtalin sich nach und nach auflöst. In diese Lösung, welche gut mit Eis abgekühlt sein muss, lässt man sodann unter sorgfältigem Umrühren 14 Kilogrm. starke Salpetersäure (45° B.) einlaufen. Nach Beendigung der Reaction wird das erhaltene Produkt in 1 Kubikcentim. Wasser eingetragen und mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung des Kalksalzes der Nitronaphtalindisulfosäuren wird etwas eingedampft, mit Schwefelsäure und Eisen reducirt, dann mit Kalkmilch versetzt und filtrirt. Die im Filtrat befindlichen Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren setzt man mit Soda in Natronsalze um und dampft bis zur Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Natronsalz der in Patentschrift Nr. 40 571 erwähnten Amidonaphtalindisulfosäure aus. Nach dem Abfiltriren desselben versetzt man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, worauf sich das saure Natronsalz der neuen Naphtylamindisulfosäure abscheidet. Um dasselbe in reinem Zustande herzu-

stellen, wird es in 5 Th. heissem Wasser gelöst und die Lösung der Krystallisation überlassen. Man erhält es beim Erkalten in langen prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{10}H_5 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \\ SO_3Na \end{cases} + H_2O$; durch Destillation mit Kalk wird es unter Abspaltung von α-Naphtylamin zerlegt. Zur Umwandlung der neuen α-Amidonaphtalindisulfosäure in die entsprechende α-Naphtoldisulfosäure wird die erstere zunächst in ihre Diazoverbindung übergeführt, welche sich hierbei in schwer löslichen farblosen Nadeln abscheidet. Nach dem Abfiltriren und Abpressen werden diese mit Wasser angeschlämmt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gekocht. Nachdem die Ueberführung beendet ist, neutralisirt man mit Kalk, filtrirt den Gyps ab und setzt das in Lösung befindliche Kalksalz der neuen Naphtolsulfosäure mit Soda um. Die vom kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung des Natronsalzes wird hierauf zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Natronsalz in langen farblosen Prismen ab, zum Unterschiede von der Schöllkopf'schen α-Naphtoldisulfosäure, deren Natronsalz in Blättern krystallisirt. Das letztere enthält 1 Mol. Krystallwasser, während das entsprechende Salz der neuen Säure mit 6 Mol. Wasser auskrystallisirt. Während ferner die Schöllkopf'sche Naphtoldisulfosäure beim Erwärmen mit Salpetersäure in das schwer lösliche, sich abscheidende Brillantgelb glatt übergeht, wird aus der neuen Säure durch Salpetersäure keine Abscheidung erhalten, sondern die Säure wird mit Leichtigkeit in Oxydationsprodukte umgewandelt. Die α-Naphtoldisulfosäure des Patent Nr. 32 291, welche wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Verbindungen ist, liefert mit Salpetersäure ein Gemenge von Dinitronaphtol und Dinitronaphtolsulfosäure der Patentschrift Nr. 10 785. — Ferner unterscheidet die neue α-Naphtoldisulfosäure sich von den isomeren Säuren der Patentschriften Nr. 32 291 und Nr. 40 571 sehr erheblich dadurch, dass sie mit Diazobenzol und Diazonaphtalin Farbstoffe liefert, deren Reactionen von denen der isomeren Farbstoffe abweichend sind. Dieses Verhalten geht aus folgender Tabelle hervor:

mit	Lösung des Farbstoffes der Säure aus α-Naphtol	Lösung des Farbstoffes der Säure der Patentschrift Nr. 40 571	Lösung des Farbstoffes der neuen Säure
Diazobenzol	alkalisch: orange, mit Essigsäure: roth.	alkalisch: roth, mit Essigsäure: gelber.	alkalisch: orange, mit Essigsäure: keine Veränderung.
Diazonaphtalin	alkalisch: roth, mit Essigsäure: braun.	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: gelber.	alkalisch: blauroth, mit Essigsäure: blauroth.

Die neue Naphtoldisulfosäure ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Tetrazoverbindung des Diphenyls, Ditolyls, Stilbens u. s. w. Farbstoffe liefert, welche direkt Baumwolle im Seifenbade färben.

β-Naphtylamin-*δ*-Monosulfosäure. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. (D. R. P. Nr. 42 472 und 42 273) empfehlen die Ueberführung der *β*-Naphtylamin-*γ*-Monosulfosäure in *β*-Naphtylamin-*δ*-Monosulfosäure durch Erhitzen derselben für sich oder in einem Process mit Schwefelsäure auf 150° übersteigende Temperatur, sowie die Ueberführung der *β*-Naphtylamin-*α*-Monosulfosäure in *β*-Naphtylamin-*δ*-Monosulfosäure durch Erhitzen derselben für sich — oder in einem Process mit Schwefelsäure — auf 150° übersteigende Temperatur.

Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure. Nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 44 775) lässt sich auch die in dem Patente Nr. 40 571 beschriebene *α*-Naphtoldisulfosäure S mit Dianisidin, in der durch die Patente Nr. 38 802 und 40 247 [1]) bekannten Weise, zu blauen Azofarbstoffen verbinden. Es werden z. B. 31,7 Kilogrm. salzsaurer Diamidodiphenolmethyläther in 1000 Liter Wasser gelöst, mit 36 Kilogrm. Salzsäure von 21° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 14 Kilogrm. Natriumnitrit in 100 Liter Wasser in die Tetrazoverbindung verwandelt. Letztere lässt man sodann in eine Sodalösung von 75 Kilogrm. des Natronsalzes der nach Patent Nr. 40 571 dargestellten Naphtoldisulfosäure S in 1000 Liter Wasser einfliessen, so dass die Lösung bis zum Schlusse alkalisch bleibt. Man erhält so einen Farbstoff, welcher Wolle im neutralen Bade, Baumwolle im alkalischen Bade schön grünlichblau färbt. Der Farbstoff wird abfiltrirt und getrocknet. — Lässt man an Stelle von 75 Kilogrm. des Natronsalzes der Naphtoldisulfosäure S nur die Hälfte einwirken, so dass auf 1 Mol. Dianisidin nur 1 Mol. Naphtolsulfosäure entfällt, so bildet sich, ebenso wie dies in dem Patent Nr. 40 247 gezeigt wurde, ein Zwischenprodukt, welches noch eine Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Naphtolen und deren Sulfosäuren zu blauen Azofarbstoffen zu vereinigen. Zur Darstellung dieses Zwischenproduktes lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenoläther, hergestellt aus 31,7 Kilogrm. salzsaurem Dianisidin, in eine essigsaure oder durch Soda alkalisch gehaltene, kalte Lösung von 36 Kilogrm. *α*-naphtoldisulfosaures Natron einfliessen. Combinirt man das so gebildete Zwischenprodukt nun mit einer alkalischen Auflösung von Naphtolen oder deren Sulfosäuren, so bilden sich eine grosse Zahl blauer Farbstoffe von rothblauen bis grünblauen Tönen. Dabei kommen zur Verwendung: 14,4 Kilogrm. *α*-Naphtol, 14,4 Kilogrm. *β*-Naphtol, 22,3 Kilogrm. *α*-Naphtolmonosulfosäure, 22,3 Kilogrm. *β*-Naphtol-*β*-Monosulfosäure, 22,3 Kilogrm. *β*-Naphtol-*δ*-Monosulfosäure, 34,8 Kilogrm. *β*-Naphtoldisulfosäure R. — Die Abscheidung der Farbstoffe geschieht

1) J. 1887. 739, 751 u. 753.

durch Aussalzen mit Kochsalz, Abpressen und Trocknen. Die auf diese Weise erzeugten Farbstoffe färben Baumwolle direkt im Seifenbade, und zwar der aus α-Naptholdisulfosäure S und α-Naphtol graublau, α-Naphtoldisulfosäure S und β-Naphtol blau, α-Naphtoldisulfosäure S und α-Naphtolmonosulfosäure grünblau, α-Naphtoldisulfosäure S und β-Naphtol-β-Monosulfosäure grünblau, α-Naphtoldisulfosäure S und β-Naphtol-δ-Monosulfosäure grünblau, α-Naphtoldisulfosäure S und β-Naphtoldisulfosäure R grünblau.

Neue Naphtolmonosulfosäure bildet sich nach L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 42112) als Zwischenprodukt beim Erhitzen von α-Naphtalindisulfosäure mit Alkalien (vgl. Ber. 9 S. 610). 100 Kilogrm. α-naphtalindisulfosaures Natron werden mit dem vierfachen Gewicht einer 50proc. Natronlauge angerührt und die Schmelze so lange auf 200 bis 250° erhitzt, bis eine angesäuerte Probe Spuren von Dioxynaphtalin an Aether abgibt, oder bis die Menge des aus einer von Schwefligsäure befreiten Probe mit Diazoxylol entstehenden Farbstoffes der angewendeten Menge Naphtalindisulfosäure äquivalent ist. Die Schmelze wird in etwa 1000 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und durch Kochen die Schwefligsäure verjagt. Die so erhaltene Lösung kann unmittelbar zur Darstellung von Azofarben verwendet werden. Beim Erkalten derselben krystallisirt das Natronsalz der F-Säure grösstentheils aus. Die alkalische Lösung der Salze der F-Säure fluorescirt rein blau. Eisenchlorid erzeugt in neutralen Lösungen eine dunkelblaue Färbung. Die Säure wird durch Salpetrigsäure in eine Nitrosoverbindung übergeführt, welche nach dem Verfahren des Patentes Nr. 28065 einen grünen Farbstoff liefert. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, verwandelt sich die F-Säure in das bei 114° schmelzende Naphtalindichlorid. — Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die F-Säure zu einer Reihe von Farbstoffen, welche sich durch Echtheit auszeichnen und durchgängig röther bez. blauer sind als diejenigen der Schäffer'schen Säure.

Wendet man nach ferneren Mittheilungen Casella's (D. R. P. Nr. 45221) dieses Verfahren zur Erzeugung der β-Naphtolmonosulfosäure F auf das Rohgemisch der Naphtalindisulfosäuren an, wie es beim Sulfiren von Naphtalin gewonnen wird, so erhält man die β-Naphtolmonosulfosäure F neben der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure. Die beiden Säuren lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze von einander trennen; von praktischer Bedeutung ist hauptsächlich die Trennung der Natronsalze. — Es werden z. B. 130 Kilogrm. des Rohgemisches der beim Sulfiren von Naphtalin entstehenden Disulfosäuren mit 35 Kilogrm. Natronhydrat, 180 Liter Wasser und 40 Kilogrm. Kochsalz im Druckkessel 16 Stunden lang auf 240 bis 270° erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt; sie bestehen aus schwefligsaurem Natron und dem basischen Natronsalz der Schäffer'schen Säure; die alkalische Mutterlauge enthält hauptsächlich das basische Natronsalz der Naphtolmonosulfosäure F; man säuert an und erhält durch Fällen mit Kochsalz das β-naphtol-

F-monosulfosaure Natron. Oder es wird das wie oben erhaltene Reactionsprodukt in 500 Liter Wasser gelöst, die Schwefligsäure durch Salzsäure ausgetrieben und die kochende Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzem Stehen filtrirt man die siedende Lösung. Hierbei bleibt das Natronsalz der Schäffer'schen Säure fast vollständig zurück, während nach dem Erkalten aus dem Filtrat β-naphtol-F-monosulfosaures Natron krystallisirt.

Naphtylaminmonosulfosäure. Erhitzt man nach L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 43 740) Naphtolmonosulfosäure F mit Ammoniak, so tauscht sich die OH-Gruppe gegen NH_2 aus und man erhält eine neue Naphtylaminsulfosäure, welche als Naphtylaminsulfosäure F bezeichnet werden soll. — Man kann z. B. 50 Kilogrm. F-naphtolsulfosaures Natron mit 100 Kilogrm. Ammoniak (20proc.) 6 Stunden auf 250° im Druckkessel (Autoclaven) erhitzen oder, unmittelbar von der α-Naphtalindisulfosäure ausgehend, dieselbe mit NaOH und NH_3 erhitzen. Oder 33 Kilogrm. α-naphtalindisulfosaures Natron werden in einem Druckkessel mit 25 Kilogrm. Natronlauge von 40 Proc. 10 Stunden auf 200 bis 250° erhitzt und hierauf 7 Kilogrm. Chlorammonium oder die äquivalente Menge eines anderen Ammoniaksalzes in 20 Liter Wasser gelöst, zugesetzt und die Temperatur weiter 10 Stunden lang auf 200 bis 250° gehalten. In beiden Fällen scheidet sich beim Ansäuern der in kochendem Wasser gelösten Reactionsmasse die F-Naphtylaminsulfosäure als weisser krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wird nach dem Erkalten abfiltrirt und durch Auswaschen mit Wasser völlig rein erhalten. Die Lösungen der Salze der F-Säure fluoresciren rothviolett. Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit Salpetrigsäure löst sich die Säure mit gelblicher Farbe zu der in Wasser sehr leicht löslichen Diazoverbindung. Diese vereinigt sich mit Aminen und Phenolen zu einer Reihe von Farbstoffen, die durch dunkle Töne sich von den analogen, bis jetzt bekannten, unterscheiden. — Die Farbstoffe, welche man durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die F-Säure erhält, zeichnen sich durch Beständigkeit und Klarheit der Töne aus.

Neue Disulfosäure des β-Naphtols. Nach L. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 44 079) geht die β-Naphtolmonosulfosäure F (D. R. P. Nr. 42 112) bei weiterem Sulfiren in β-Naphtol-δ-Disulfosäure über. — Zur Darstellung werden 50 Kilogrm. F-naphtolmonosulfosaures Natron in 100 Kilogrm. 66proc. Schwefelsäure von 120 bis 140° eingetragen und die Temperatur so lange (etwa 12 Stunden) auf 120° gehalten, bis eine Probe des Reactionsgemisches mit Diazonaphtalin ein Bordeauxroth liefert, welches blaustichiger als das bekannte Bordeaux B färbt. Statt der 66proc. Schwefelsäure können schwächere Säuren verwendet werden. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure und ähnlich wirkender Sulfurirungsmittel (Pyrosulfat u. dgl.) ist die Temperatur etwas niedriger zu halten und die Sulfurirung schnell beendet. — Die mit Wasser verdünnte Schmelze wird mit Kalk abgestumpft, abfiltrirt und im Filtrat das Kalk-

salz mittels Soda in das Natriumsalz verwandelt. Letzteres ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung desselben fluorescirt grün. Man kann die Lösung unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen verwenden. — Will man jedoch die Säure in Form einer reinen Verbindung abscheiden, so bedient man sich hierzu am besten des Baryumsalzes, welches in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum, erhitzt zum Sieden und filtrirt das ausgeschiedene gelblich weisse Barytsalz ab. Die Säuren des Patentes Nr. 3229 entstehen beim Sulfuriren der F-Säure nicht. — Die δ-Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu einer Reihe werthvoller Azofarbstoffe, deren Farbtöne bläulicher und reiner als diejenigen der entsprechenden R-Farbstoffe des Patentes Nr. 3229 sind.

α-Naphtylamindisulfosäure. Nach Dahl & Cp. (D.R.P. Nr. 41 957) erhält man mittels sehr stark rauchender Schwefelsäure und α-Naphtylamin beim zweistündigen Erhitzen auf 70 bis 80° nach Pat. Nr. 5411 neben schwer löslicher (Monosulfosäure) leicht lösliche Säure (Disulfosäure), welche nach dem Eintragen in viel Wasser durch Filtration von der ersteren getrennt wird. Nach Pat. Nr. 40 571 erhält man α-Naphtylamindisulfosäure durch Erhitzen von α-Naphtylaminmonosulfosäure mit 3 Th. 10proc. rauchender Säure bei Wasserbadtemperatur bis zur Löslichkeit einer Probe in Wasser. — Ausserdem ist es bekannt, dass man Naphtionsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Disulfosäure überführen kann. Hierzu wird bemerkt, dass die vollständige Umwandlung in Disulfosäure nur bei Anwendung eines Ueberschusses an rauchender Schwefelsäure gelingt, während sich bei einer geringeren Menge derselben, selbst bei vollständiger Löslichkeit des Säurengemenges in Wasser, noch bedeutende Mengen Monosulfosäure, und zwar, wenn man vom α-Naphtylamin ausgegangen ist, besonders der Clève'schen β-Amido-β-Naphtalinmonosulfosäure vorfinden. Die Methode zur Darstellung von α-Naphtylamindisulfosäure durch Sulfurirung von α-Nitronaphtalin und Reduction der entstehenden Sulfosäure liefert ganz unbrauchbare Resultate und kommt hier nicht weiter in Betracht. — Nach allen bekannten Verfahren zur Darstellung der α-Naphtylamindisulfosäuren, gleichgültig, ob man α-Naphtylamin oder eine α-Naphtylaminmonosulfosäure zum Ausgangsmaterial genommen hat, entstehen Gemenge mehrerer α-Naphtylamindisulfosäuren, welche sich durch ihr chemisches Verhalten scharf von einander unterscheiden. — Wird das Kalksalz des Gemenges der α-Naphtylamindisulfosäuren, erhalten durch Sulfurirung von einem Theil α-Naphtylamin mit 4 bis 5 Th. 25proc. rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 120° bis zur vollständigen Wasserlöslichkeit einer Probe, mit 10 Th. 96proc. Alkohols ausgekocht, so gehen über 50 Proc. des Gemenges in Lösung. Die Säure (I) des in Lösung gegangenen Kalksalzes ist in Wasser äusserst leicht löslich und kann nicht abgeschieden werden. Kocht man die Diazoverbindung mit Salpetersäure, so entsteht kein Gelb und die mittels der Diazover-

bindung und Naphtolen entstehenden Farbstoffe sind schmutzig und darum technisch werthlos. — II. Der im starken Alkohol unlösliche Theil besteht aus einem Gemenge von zwei Säuren, von welchen das Kalksalz der einen sich in 85proc. Alkohol löst, während das der anderen darin ganz unlöslich ist. Kocht man dieses Salzgemenge mit 85proc. Alkohol, so geht etwa die Hälfte in Lösung. — Auf Zusatz von Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes aus dem mit Spiritus ausgelaugten Kalksalz die freie Säure in Nädelchen aus. In heissem Wasser ist sie sehr leicht löslich, in Wasser von 20° lösen sich 17 Proc., aus ihren concentrirten Lösungen krystallisirt sie in Nadeln. Concentrirter Alkohol löst sie nicht, dagegen nimmt solcher von 85 Proc. beim Kochen grosse Mengen auf und beim Erkalten scheidet sich die Säure in Nadeln ab. — Die Salze der Säure sind schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. — Das Kalksalz krystallisirt in centimeterlangen Nadeln, in Wasser löst es sich leicht, in 96proc. Alkohol ist es unlöslich; das Natron- und Kalisalz konnte nur aus ganz concentrirten Lösungen unter dem Exsiccator krystallisirt erhalten werden; das Natronsalz krystallisirt in wohlausgebildeten breiten Nadeln, das Kalisalz in kleinen rhombischen Täfelchen, beide Salze verwittern an der Luft rasch. — Die Diazoverbindung der Säure scheidet sich aus concentrirten Lösungen in gelben, seideglänzenden Nadeln ab, die sich auf Zusatz von mehr Wasser leicht lösen; beim Kochen mit Wasser geht sie in eine Naphtoldisulfosäure über, welche mit Diazoverbindungen rothe Farbstoffe liefert; beim Kochen mit Salpetersäure entsteht ein durch Kalilauge fällbares Gelb; mit Naphtolsulfosäuren combinirt, gibt sie schön roth färbende Azofarbstoffe. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau. — III. Setzt man zur wässerigen Lösung des Natronsalzes, welches dem in verdünntem Alkohol unlöslichen Kalksalze entspricht, Salzsäure, so fällt die freie *α*-Naphtylamindisulfosäure (III) als weisses Pulver aus. Die Säure löst sich in 20 Th. kochenden Wassers, während in Wasser von 20° nur 0,7 Proc. löslich sind. In 85proc. Alkohol ist sie unlöslich und kann aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol ausgefällt werden. Aus Wasser krystallisirt sie in kleinen, rosettenförmig gruppirten, gewöhnlich verfilzten Nädelchen. Das Kalksalz ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich und fällt aus heiss gesättigten Lösungen pulverförmig aus. Das Barytsalz löst sich in Wasser ebenfalls schwer und krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen flachen Nädelchen. Das Natronsalz löst sich in Wasser leicht und krystallisirt in grossen, garbenförmig vereinigten Nadeln, das Kalisalz bildet grosse augitartige Tafeln. Die Salze der Alkalien verwittern an der Luft rasch. Die Diazoverbindung der Säure stellt einen gelb gefärbten, stärkekleisterartigen Brei dar, welcher sich in viel Wasser löst. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine Naphtoldisulfosäure, die mit Diazoverbindungen rothe Azofarbstoffe liefert; mit Salpetersäure gekocht, gibt sie ein durch Kalilauge fällbares Gelb, bei Einwirkung von Naphtol und Naphtoldisulfosäuren erhält man werthvolle, roth färbende Azoverbindungen. Die Lösungen der Säure und

ihrer Salze fluoresciren blau. — Hierbei wird bemerkt, dass auch die Kalksalze der leicht löslichen Naphtylaminsulfosäuren, welche man durch unvollständige Sulfurirung von α-Naphtylamin oder Naphtionsäure und Abfiltriren der wässrigen Lösung der leichtlöslichen Säure von der ungelöst gebliebenen Monosulfosäure erhalten kann, ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol zeigen, wie oben beschrieben, dass sie aber im schwer löslichen Kalksalz neben der α-Naphtylamindisulfosäure stets bedeutende Mengen von Monosulfosäure enthalten. Die α-Amido-α-Naphtalinsulfosäure Clève's (Laurent's Sulfonaphtalidamsäure) lässt sich sehr schwer weiter sulfuriren und gibt nur geringe Mengen eines in 85proc. Alkohol schwer löslichen Kalksalzes, das von dem unsrigen verschieden ist. — Da nur die Säure III für uns von Bedeutung ist, so beschränken wir uns darauf, die Unterschiede dieser Säure von den bisher bekannten Säuren anzugeben. Bezüglich ihres Verhaltens im Vergleich zu den aus α-Naphtylamin oder α-Naphtylaminmonosulfosäuren zu erhaltenden Disulfosäuren wird auf die obigen Angaben verwiesen. — Die von L. Freund in Pat. Nr. 27 346 beschriebene Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, ihre Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Salpetersäure kein Naphtolgelb und die damit zu erhaltenden Azofarbstoffe geben andere Farben, als die mittels der Säure III dargestellten. Die Monoamidonaphtalin-α-Disulfosäure Alén's ist in Wasser leicht löslich, das Kaliumsalz krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen, das Kalksalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt ebenfalls in kleinen Nadeln. — Die Monoamidonaphtalin-β-Disulfosäure Alén's löst sich in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht und krystallisirt in Nadeln. Das Kaliumsalz stellt kleine Nadeln dar, das Barytsalz löst sich auch in heissem Wasser ziemlich schwer auf und bildet, krystallisirt, glänzende Täfelchen. Setzt man zur heissen verdünnten Lösung des neutralen Barytsalzes Salzsäure, so fällt das saure Barytsalz als schwerer Niederschlag aus. Die Diazoverbindung der Säure krystallisirt in gelben Nadeln; mit Salpetersäure gekocht, gibt sie kein durch Kalilauge fällbares Gelb; mit sogen. R-Salz gekuppelt, erhält man einen scharlachfärbenden Azofarbstoff. — Dagegen ist die α-Naphtylamindisulfosäure (III) in Wasser sehr schwer löslich, das Kaliumsalz krystallisirt in augitartigen Tafeln, das Kalksalz ist schwer löslich in Wasser, das neutrale Barytsalz liefert beim Zusatz von Salzsäure zur kochenden wässerigen Lösung ein beim Erkalten in Nadeln krystallisirendes saures Salz, das viel leichter löslich ist, als das der Monoamidonaphtalin-β-Disulfosäure Alén's, die Diazoverbindung stellt einen kleisterartigen Brei dar und gibt, mit Salpetersäure gekocht, ein durch Kalilauge fällbares Gelb und, mit sogen. R-Salz combinirt, einen blauroth färbenden Azofarbstoff. Die Säure (III) unterscheidet sich demgemäss scharf von allen bisher bekannten α-Naphtylamindisulfosäuren, ist daher eine neue Säure. — Wie bemerkt, entsteht diese neue α-Naphtylamindisulfosäure, deren Diazoverbindung sehr schöne Azofarbstoffe liefert, nach der bekannten Sulfurirungsmethode in untergeordneter Menge. Diesem Umstand und der

Gegenwart bedeutender, mindestens 50 Proc. betragender Mengen der unreine Farbstoffe liefernden, in Alkohol löslichen Säure ist es zuzuschreiben, dass bisher noch keine Azofarbstoffe aus α-Naphtylamindisulfosäuren und Naphtolen technische Verwendung gefunden haben. Es ist hier eine Methode gegeben, welche die Darstellung eines Säurengemenges ermöglicht, welches etwa 70 Proc. dieser Säure und etwa 30 Proc. der Säure II enthält, während die Entstehung der Säure I vollständig vermieden wird. Das Verfahren besteht in der allmählichen Einführung einer Sulfogruppe in die Naphtionsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. — Die Menge des in der Schwefelsäure gelösten Anhydrids muss die theoretisch zur Sulfurirung nöthige Menge um ungefähr die Hälfte übersteigen, da die Einwirkung anderenfalls zu langsam vor sich geht. Erwärmung hat die Entstehung von Trisulfosäure zur Folge; schon eine halbstündige Einwirkung bei 75° genügt, um sehr beträchtliche Mengen in dieselbe überzuführen. 100 Kilogrm. fein gemahlene und gesiebte Naphtionsäure werden langsam in 350 Kilogrm. 25proc. rauchende Schwefelsäure eingetragen, indem eine Steigung der Temperatur über 30° verhindert wird. Nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung gibt man 6 Tropfen des Säurengemisches in etwa 10 Kubikcentim. Wasser und schreitet, wenn nach fünf- bis sechsstündigem Stehen kein Niederschlag entsteht, zu der in üblicher Weise vor sich gehenden weiteren Verarbeitung. — Das Kalksalz des Säurengemenges löst sich in Wasser leicht und wird, ohne dass besonders grosse Verdünnung nöthig wäre, vollständig aus dem zurückbleibenden Gyps ausgewaschen. Das trockene Kalksalz wird fein gemahlen, gesiebt und in einem Extractionsapparat mit der zehnfachen Menge 85proc. Alkohols ausgekocht, worauf man die getrennten Kalksalze durch Verdampfen des Alkohols in trockener Form gewinnt.

Darstellung einer αα-Naphtolmonosulfosäure, von αα-Dioxynaphtalin und dessen Mono- und Disulfosäure von Ewer & Pick (D. R. P. Nr. 41 934). Die α-Naphtalindisulfosäure von Ebert und Merz (Ber. 9, 592) bildet zerfliessliche Krystalle. Das Natriumsalz derselben krystallisirt in glänzenden Nadeln und löst sich im Verhältniss von 1 Th. Salz in 2,2 Th. Wasser von 18°. Die β-Naphtalindisulfosäure kann mit der Armstrong'schen Naphtalindisulfosäure nicht verwechselt werden, da dieselbe durch Erhitzen mit Alkalien nicht in Dioxynaphtalin übergeführt wird, sondern bei dieser Behandlung nur eine Naphtolsulfosäure bildet. Die Armstrong'sche sogenannte αα-Naphtalindisulfosäure krystallisirt aus Wasser in glänzenden weissen, nicht hygroskopischen Blättchen. Das Natriumsalz derselben scheidet sich aus Wasser in Blättchen ab. 1 Th. desselben löst sich in 7,99 Th. Wasser von 19°. Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit der vier- bis sechsfachen Menge Aetznatron oder Aetzkali bei etwa 180° liefert dasselbe eine neue αα-Naphtolsulfosäure; wenn man jedoch die Temperatur auf 220 bis 250° steigert, so tritt auch die zweite Sulfogruppe aus. Dasselbe geschieht auch beim Digeriren der Disulfosäure mit concentrirter Natronlauge unter Druck bei den angegebenen Temperaturen. Das hierbei

entstehende neue Dioxynaphtalin löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, es wird nach Analogie der Disulfosäure, aus welcher es erhalten wird, als *αα*-Dioxynaphtalin zu bezeichnen sein. Es krystallisirt aus Wasser in schmalen Blättchen und sublimirt in langen Nadeln. Der Schmelzpunkt sowohl des krystallisirten wie des sublimirten Dioxy-naphtalins liegt bei 258 bis 260°; beim Schmelzen färbt es sich braun. Das von Darmstädter und Wichelhaus (Ann. 152. 306) beschriebene Dioxynaphtalin schwärzt sich unter 200°, ohne zu schmelzen. Beim Liegen an der Luft färbt es sich violett. Das hier dargestellte Isomere dagegen bleibt an der Luft unverändert, auch fluorescirt seine wässerige Lösung nicht, wie es die genannten Autoren bei ihrem Produkte hervorheben. — Eine Identität des neuen Dioxynaphtalins mit dem von Ebert und Merz (Ber. 9, 609) aus der *α*-Naphtalindisulfosäure erhaltenen kann nicht vorliegen, da einerseits das Ausgangsmaterial vollständig verschieden ist, andererseits der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindungen bedeutend differirt. Ebert und Merz haben denselben constant bei 186° gefunden. — Auch die Reactionen der beiden Dioxynaphtaline sind nicht dieselben. Die Lösung des neuen Dioxynaphtalins zeigt mit Salpetersäure keine Rothfärbung, während dieselbe durch Chromsäure hervorgerufen wird. Das aus *α*-Naphtalindisulfosäure erhaltene Dioxynaphtalin verhält sich in beiden Fällen gerade umgekehrt. Mit Tetrazodiphenylchlorid gibt das erstere einen tiefblauen Farbstoff, das andere Isomere liefert mit Tetrazodiphenylsalzen violette Farbentöne. Sehr charakteristisch für das neue Isomere ist ferner das Verhalten gegen Schwefelsäure. Es bildet nämlich beim Behandeln mit 2 Th. Schwefelsäure, bei Wasserbadtemperatur, eine Monosulfosäure, während das von Darmstädter und Wichelhaus dargestellte in seinen Eigenschaften dem neuen Dioxynaphtalin noch verhältnissmässig am nächsten stehende Isomere bei gleicher Behandlung nach Griess (Ber. 13, 1959) eine Disulfosäure ergibt. — Die Disulfosäure des *αα*-Dioxynaphtalins erhält man durch Erhitzen desselben mit 2 bis 3 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 160° während 10 Stunden, oder indem man das Dioxynaphtalin in rauchende Schwefelsäure einträgt und zur Vollendung der Reaction schwach erwärmt. Eine nähere Charakterisirung der Mono- und Disulfosäure des Dioxynaphtalins scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit der Säuren selbst und ihrer Salze. Das *αα*-Dioxynaphtalin bildet ebenso wie seine Sulfosäuren mit Tetrazoverbindungen Farbstoffe, die sich durch die blaue Nüance, mit der sie Baumwolle, Leinwand und Jute im alkalischen Bade anfärben, auszeichnen und deshalb von technischem Interesse sind. — Zur Darstellung von *αα*-Naphtolsulfosäure werden 100 Kilogrm. *αα*-naphtalindisulfosaures Natrium mit 300 bis 400 Kilogrm. Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter stetem Umrühren auf 160 bis 190° erhitzt. Die Schmelze wird in 1500 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das *αα*-naphtolsulfosaure Natrium fast vollständig in weissen Krystallen aus. Mehrfach um-

krystallisirt erhält man es in klaren, durchsichtigen Spiessen. — Zur Darstellung des $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalins werden 100 Kilogrm. $\alpha\alpha$-naphtalindisulfosaures Natrium oder 120 Kilogrm. $\alpha\alpha$-naphtolsulfosaures Natrium mit 3 bis 400 Kilogrm. Aetznatron in einem gusseisernen Kessel unter Umrühren auf 220 bis 260° erhitzt oder in Druckkessel (Autoclaven) unter Zusatz von so viel Wasser, dass ein dicker Brei entsteht, derselben Temperatur ausgesetzt. Man erkennt die Vollendung der Reaction folgendermaassen. Man nimmt etwa 5 Grm. der Schmelze, löst in 200 Kubikcentim. Wasser und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, filtrirt und lässt erkalten. Den einen Theil versetzt man mit Natriumbicarbonat, bis eine ganz geringe Trübung eintritt; es sind etwa 7 Grm. Bicarbonat erforderlich. Dann lässt man eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid einlaufen, bis der klare Ausläufer einer auf Filtrirpapier getupften Probe von einer Lösung Natriumnaphtionat schwach braun gefärbt wird. Hierauf setzt man die anderen 100 Kubikcentim. der gelösten Schmelze hinzu und schliesslich noch 10 Grm. Natriumbicarbonat. Ist die Schmelze vollendet, so muss sämmtlicher Farbstoff in blauen Flocken ausgeschieden werden; die Lösung darf nicht violett gefärbt sein. — Nach Vollendung der Reaction wird das Produkt direkt in die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eingetragen. Bei dem Erkalten scheidet sich das Dioxynaphtalin in fast weissen dichten Flocken ab. — Zur Darstellung der Monosulfosäure des $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalins werden 50 Kilogrm. fein gepulvertes Dioxynaphtalin mit 100 Kilogrm. 66° Schwefelsäure gemischt und allmählich erwärmt. Wenn mit Tetrazodiphenylchlorid kein in kohlensaurem Natrium unlöslicher Farbstoff mehr entsteht, ist die Monosulfosäure gebildet. Man löst die Schmelze in Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt von dem Gyps ab, wäscht letzteren einige Male mit heissem Wasser aus, versetzt die Lösung mit der zur Ausfällung des Kalkes erforderlichen Menge Soda, filtrirt die Lösung von dem kohlensauren Kalk ab und benutzt die Lösung direkt. — Zur Darstellung der Disulfosäure des $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalins werden 50 Kilogrm. fein gepulvertes $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin mit 100 bis 250 Kilogrm. 66° Schwefelsäure gemischt und auf 100 bis 160° während 10 Stunden erhitzt. An Stelle der concentrirten Schwefelsäure lassen sich alle bisher bekannten Sulfonirungsmittel anwenden. Bei Gebrauch von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorhydrin vollzieht sich die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach ferneren Mittheilungen derselben (D. R. P. Nr. 42874) lässt sich Acetyl-α-Naphtylamin mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur in eine acetylirte Monosulfosäure überführen. Aus der so erhaltenen Säure kann man durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht die Acetylgruppe entfernen und eine α-Naphtylaminsulfosäure erhalten. Man verfährt am besten in der Weise, dass man 1 Th. gepulvertes Acet-α-Naphtalid in 3 bis 4 Th. rauchende Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt einträgt, wobei einer geringen Temperaturerhöhung durch Abkühlen begegnet

wird. Nach erfolgter Lösung des Acetnaphtalids ist die Sulfurirung beendigt. Die gebildete Monosulfosäure befindet sich in der Schwefelsäure gelöst. Da dieselbe in Wasser leicht löslich ist, so kann sie durch Verdünnen mit Wasser nicht abgeschieden werden. Um von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen, führt man sie in bekannter Weise in das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz über. Die Salze der acetylirten Sulfosäure sind nicht beständig. Es tritt schon beim Eindampfen der wässerigen Lösungen derselben Abspaltung der Acetylgruppe ein. Um die dieser acetylirten Sulfosäure entsprechende α-Naphtylaminmonosulfosäure zu erhalten, giesst man das Produkt der Sulfurirung in 3 bis 4 Th. Wasser und erhält einige Stunden im Sieden. Hierbei scheidet sich die α-Naphtylaminsulfosäure zum grössten Theil in Krystallen ab. Die Krystalle werden durch Umlösen gereinigt. Aus der ersten Mutterlauge kann man den Rest der Säure durch Behandeln derselben mit Kalk u. s. w. in der üblichen Weise gewinnen. Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln, welche sich an der Luft wenig färben. Sie unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Monosulfosäuren des α-Naphtylamins, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

	Habitus der Säure	Löslichkeit in Wasser bei 15°	Benzyliden-Verbindung	Farbstoff aus der Diazo-verbindung und β-Naphtol	Fluorescens der Lösungen
Naphtionsäure	Nadeln 1 aq.	4030 bis 4504	gelbe Blättchen	Roccellin	rothblau
Säure v. Schmidt, Schaal und Clève	Nadeln 1 aq.	?	?	?	grün
Säure von Witt	Flocken 0 aq.	940	Nadeln	blauer als Roccellin	gleich der Naphtionsäure, nur schwächer
Säure aus Acetnaphtalid	Nadeln 0 aq.	465	Nadeln	gelber als Roccellin	grünlich, kaum bemerkbar

Eine neue Naphtalindisulfosäure entsteht nach Angabe von Ewer & Pick (D. R. P. Nr. 45229), wenn die bekannte β-Naphtalinsulfosäure einen weiteren Sulfonirungsprocess bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur unterworfen wird. Man sulfonirt die freie β-Naphtalinsulfosäure bezw. ein Salz derselben mit so viel rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, dass der Anhydridgehalt der rauchenden Säure gerade genügt, um den Eintritt der zweiten Sulfogruppe zu bedingen. Ein Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure ist nicht schädlich, da Trisulfosäuren nicht gebildet werden. Für die Praxis hat es sich bewährt, 2 Th. 25proc. rauchender Säure auf 1 Th. Natronsalz anzuwenden; zur Beschleunigung des Processes kann man zum Schluss auf dem Wasserbad erwärmen. Wird die Sulfonirungs-

masse mit $^1/_2$ Raumth. Wasser versetzt, so scheidet sich die freie Sulfosäure bezw. das saure Natronsalz derselben zum grössten Theil krystallinisch ab und kann direkt gewonnen werden. Praktischer ist es jedoch, durch Sättigen mit Kalk zunächst das Kalksalz und aus diesem dann in bekannter Weise das Natronsalz darzustellen. Das letztere ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in charakteristischen Nadeln. — Zur Darstellung des entsprechenden Dioxynaphtalins verschmilzt man 1 Th. der neuen Naphtalindisulfosäure bezw. eines Salzes derselben in offenen Gefässen oder unter Wasserzusatz und unter Druck in Druckkesseln (Autoclaven) mit 4 bis 5 Th. Alkali bei Temperaturen von 220 bis 350°. Beim Eintragen der Schmelze in Säure scheidet sich bei grosser Concentration das neue Dioxynaphtalin in weissen Nadeln ab. Der Rest kann durch Ausschütteln mit Aether, Benzol u. s. w. gewonnen werden. Das neue α-β-Dioxynaphtalin krystallisirt aus Benzol in gezähnten Blättchen, welche bei 135,5° schmelzen. Es sublimirt in derselben Krystallform. Das α-β-Dioxynaphtalin wird zur Darstellung von Farbstoffen verwendet.

Naphtylendiamin. Ewer & Pick (D. R. P. Nr. 45549) haben ferner beobachtet, dass sich die Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak oder Ammoniak entbindenden Stoffen sehr leicht in die entsprechenden Naphtylendiamine überführen lassen. Zur Darstellung eines Naphtylendiamins aus dem α-α-Dioxynaphtalin, erhalten aus der sogenannten Armstrong'schen α-α-Naphtalindisulfosäure, erhitzt man 1 Th. α-α-Dioxynaphtalin mit 5 Th. bei —10° gesättigter bezw. mit 10 Th. käuflicher Ammoniaklösung im Druckgefäss anfänglich auf 150 bis 180° und schliesslich auf 250 bis 300°. Nach etwa 8 bis 10stündiger Einwirkungsdauer ist das Dioxynaphtalin in das entsprechende Naphtylendiamin übergeführt. Beim Oeffnen des Druckgefässes findet sich das Naphtylendiamin zum grössten Theil in feinen Nadeln auskrystallisirt. Das entstandene Naphtylendiamin sublimirt in weissen Nadeln, welche bei 188 bis 190° schmelzen. Durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf dieses Naphtylendiamin erhält man eine Tetrazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen werthvolle Farbstoffe ergibt [1]).

Naphtalintrisulfosäure. Nach O. Gürke und Ch. Rudolph (D. R. P. Nr. 38281) wird Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure bei 80 bis 100° behandelt, so z. B. wird 1 Th. Naphtalin nach und nach in 8 Th. 24 Proc. Schwefelsäureanhydrid enthaltende Säure eingetragen und die Mischung noch einige Stunden erhitzt, während bei Verwendung von 6 Th. 40 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure die Temperatur anfänglich nicht über 80° steigen soll und die Mischung später auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die verdünnte Reactionsmasse wird mit Kalk neutralisirt und nach dem Abfiltriren vom gebildeten Gyps mit Soda versetzt. Die Lösung enthält dann das Natronsalz der Naphtalintrisulfosäure, welches entweder ohne weiteres für die fernere

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 49.

Verarbeitung dient oder zuvor durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder durch Ausziehen mit Alkohol von 80° Tralles gereinigt wird. Die Salze des Natriums, Kaliums, Calciums, Strontiums, Baryums und Magnesiums sind in Wasser leicht löslich. Anstatt des Naphtalins können dessen Mono- und Disulfosäuren und anstatt der rauchenden Schwefelsäure können Schwefelsäuremonochlorhydrin oder Gemische der Schwefelsäure mit pyroschwefelsauren Alkalien bezw. mit Metaphosphorsäure verwendet werden. Durch Verschmelzen von 1 Th. des Natronsalzes mit 0,5 Th. Aetznatron und eben so viel Wasser auf 170 bis 180° während mehrerer Stunden entsteht ein Gemisch von Naphtoldisulfosäuren, welches zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden kann.

Herstellung von Phenyl-β-Naphtylaminmonosulfosäure. Nach G. C. Zimmer (D. R. P. Nr. 45 940) wird Phenyl-β-Naphtylamin durch Schwefelsäure bei 100° in Trisulfosäure verwandelt (Streiff, Lieb. Ann. 209 S. 160). Die Bildung einer Monosulfosäure in glattem Process wird bei Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure weder durch Reduction der Temperatur noch der Säuremenge erreicht. Während bei höherem Erhitzen (Back-Verfahren) eine tiefergreifende Zersetzung stattfindet, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 75 bis 125° stets ein Gemenge von Sulfosäuren. Die unten beschriebene Monosulfosäure ist in demselben in wechselnden Mengen enthalten, lässt sich jedoch nur durch umständliche Verfahren rein erhalten. Es hat sich nun gezeigt, dass bei Einwirkung von Schwefelsäuremonohydrat oder schwach rauchender Säure auf Phenyl-β-Naphtylamin bei niederer Temperatur vorwiegend (90 bis 95 Proc.) eine einheitliche Monosulfosäure entsteht. — Man erhitzt z. B. 1 Th. Phenylnaphtylamin (Ber. deutsch. G. 13 S. 1300) mit 3 bis 4 Th. Säure genannter Concentration kurze Zeit auf etwa 25 bis 45°. Nach beendeter Sulfurirung wird das Reactionsprodukt auf Eis gegossen und die ausgeschiedene und von der Lauge getrennte Sulfosäure in bekannter Weise in Salze übergeführt. — Das Natronsalz ist in 5 bis 6 Th. siedendem Wasser löslich und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (etwa 3 Proc.); durch Kochsalz wird dasselbe aus einer wässerigen Lösung ausgefällt; auch die Gegenwart von freien Alkalien oder Soda beeinträchtigt die Löslichkeit. Von Sprit (85 bis 90 Proc. Tr.) wird das Natronsalz völlig gelöst. Die spirituöse Lösung zeigt eine charakteristische lasurblaue Fluorescenz. Durch Baryt-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze werden aus der Lösung des Natronsalzes die entsprechenden Verbindungen der Phenyl-α-Naphtylaminmonosulfosäure niedergeschlagen. Die freie Sulfosäure fällt beim Ansäuern einer concentrirten heissen Lösung des Natronsalzes als krystallinischer sandiger Niederschlag; sie ist in Wasser etwas löslich und kann durch Umkrystallisiren in feinen Krystallen erhalten werden.

Darstellung eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes. Das Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-

fabik (D. R. P. Nr. 45 370) beruht auf der Beobachtung, dass durch Verschmelzen des Anilidonaphtochinonanils (Naphtochinondianilid, Beilstein, 1. Aufl., Bd. 2 S. 1724) mit salzsaurem Anilin und Anilin ein rother basischer Farbstoff entsteht, der sich in Sulfosäuren von werthvollen Färbeeigenschaften überführen lässt. — Bekanntlich bildet sich das Anilidonaphtochinonanil bei der Einwirkung von Anilin auf Abkömmlinge des α- und β-Naphtochinons, auf Nitroso- und Azoverbindungen der Naphtalinreihe u. s. w. Erhitzt man daher diese Verbindungen mit salzsaurem Anilin und Anilin, so lässt sich die Bildung des Anilidonaphtochinonanils mit seiner Umwandlung in den rothen Farbstoff vereinigen [1]. — Es lassen sich auch durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin und Anilin in einen rothen Farbstoff überführen: α-Naphtochinon, Monochlor-α-naphtochinon, Schmelzpunkt 109 bis 111°, Oxy-α-naphtochinon, Anilido-α-naphtochinon, Benzol-azo-dimethyl-α-naphtylamin. Zur Darstellung des basischen Farbstoffes werden z. B. 10 Kilogrm. Anilidonaphtochinonanil mit 10 Kilogrm. salzsaurem Anilin und 35 Kilogrm. Anilin im Oelbad auf 130 bis 160° während ungefähr 6 Stunden bez. so lange erhitzt, bis eine Probe sich in Aether mit rother und nicht mehr braungelber Farbe zu lösen beginnt und eine weitere Probe beim Auflösen in conc. Schwefelsäure an Stelle der anfänglich violetten und dann schwarzen Färbung die grüne, für den neuen Farbstoff charakteristische Farbe seiner schwefelsauren Lösung hervortreten lässt. Die erkaltete Schmelze wird dann mit verdünnter Salzsäure aufgekocht. Nach dem Erkalten wird filtrirt und der Filterrückstand bis zur Entfernung der Anilinsalze u. s. w. mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine weitere Reinigung des so erhaltenen Farbstoffes lässt sich durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel und am vollständigsten durch Darstellung seiner schön krystallisirenden Base ausführen. — Zweckmässig behandelt man zunächst 10 Kilogrm. des rohen Farbstoffes wiederholt mit je 30 Kilogrm. Toluol bei 100° bis zur Entfernung der darin mit brauner Farbe löslichen Verunreinigungen. Der ungelöste Rückstand wird darauf vom Toluol befreit und in ungefähr 20 Kilogrm. Alkohol heiss gelöst. Wird dann die rothviolette alkoholische Lösung mit Natronlauge bis zur alkoholischen Reaction versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase ab und kann nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. durch Umlösen in der fünffachen Menge heissen Toluols in glänzenden dunkelrothbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 233 bis 234°, erhalten werden. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich die reine Farbstoffbase mit rein grüner Farbe. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus dieser Lösung das Sulfat des Farbstoffes als rother Niederschlag ab, welcher sich in reinem Wasser reichlich mit rother Farbe löst. Eine ähnliche Löslichkeit zeigt das durch Behandeln der Farbstoffbase mit Salzsäure

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 641.

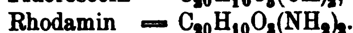
erhältliche Chlorhydrat. Weder die wässerigen, noch die alkoholischen Lösungen des Farbstoffes weisen irgend eine Fluorescenzerscheinung auf, und unterscheiden sich bereits hierdurch wesentlich von den Lösungen der früher dargestellten Naphtalinfarbstoffe, insbesondere von denen des Magdalaroths (Ber. 2 S. 414; 7 S. 1291). Die bisherigen Analysen der Farbstoffbase entsprechen der empirischen Formel $C_{28}H_{21}N_3$, und durch sein Gesammtverhalten schliesst sich dieser Farbstoff den Farbstoffen der Indulinreihe an. — Oder 10 Kilogrm. gelbes Nitroso-α-naphtol werden mit 10 Kilogrm. salzsaurem Anilin und 35 Kilogrm. Anilin im Oelbad auf 130 bis 140° erhitzt. Nachdem die zuerst eintretende und durch Vermischen einer Probe mit Aether leicht zu erkennende Bildung des Anilidonaphtochinonanils sich vollzogen hat, wird die Temperatur auf 150 bis 160° gesteigert und auf dieser Höhe erhalten, bis die im ersten Beispiel beschriebenen Aether- und Schwefelsäureproben die Beendigung der Farbstoffbildung anzeigen. Die weitere Aufarbeitung der Schmelze geschieht dann in der oben angegebenen Weise. — Oder 10 Kilogrm. salzsaures Benzol-azo-α-naphtylamin, 10 Kilogrm. salzsaures Anilin und 35 Kilogrm. Anilin werden im Oelbad innerhalb einer Stunde bei allmählich steigender Temperatur auf 100 bis 130° erhitzt. Die Farbstoffbildung tritt in diesem Falle schneller als in den vorangegangenen Beispielen ein und lässt sich durch weiteres Erhitzen auf 130° zu Ende führen. Die Schmelze wird zweckmässig in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. — Oder 10 Kilogrm. Monochlor-α-naphtochinon (Ber. 15 S. 485), 10 Kilogrm salzsaures Anilin und 35 Kilogrm. Anilin werden im Oelbad von 150 bis 160° während ungefähr 8 Stunden bezw. bis zum Eintritt der im ersten Beispiel beschriebenen Endreaction erhitzt und in der angegebenen Weise weiter behandelt. — Durch direkte Sulfonirung des rothen basischen Farbstoffes lassen sich drei durch ihre Löslichkeit unterschiedene Sulfosäuren erhalten. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt selbst bei energischer Einwirkung fast ausschliesslich eine in Wasser nahezu unlösliche Monosulfosäure. Bei Anwendung der rauchenden Schwefelsäure, des Schwefelsäuremonochlorhydrins oder ähnlicher durch ihren Anhydridgehalt wirkender Stoffe entsteht sowohl aus dieser Monosulfosäure, wie auch direkt aus dem nicht sulfonirten Farbstoff zunächst eine in heissem Wasser lösliche und durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure, die bei gesteigerter Einwirkung des Mittels in eine im kalten Wasser leicht lösliche, aber nicht mehr in krystallinischer Form abzuscheidende, voraussichtlich höher sulfonirte Säure übergeht. — Zur Darstellung der Monosulfosäure werden 10 Kilogrm. Farbstoff (Base, Hydrochlorat oder Sulfat) mit 50 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. auf 95 bis 100° unter beständigem Rühren so lange erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und gewaschene Probe sich vollständig in kalter und verdünnter Natronlauge löst. Man trägt hierauf das Säuregemisch in die zehnfache Menge Wasser ein, filtrirt, wäscht und presst. Zur Ueberführung der so erhaltenen Monosulfosäure in ein zu ihrer voll-

ständigen Reinigung besonders geeignetes, schwer lösliches und krystallisirbares Natronsalz wird dieselbe in etwa 800 Liter kaltem Wasser vertheilt und durch allmählichen Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht. Wird dann diese Lösung zum Kochen erhitzt und gleichzeitig durch Zusatz von ferneren 20 Kilogrm. Natronlauge 40° B. stark alkalisch gemacht, so tritt vollständige Abscheidung des Natronsalzes ein. Man lässt erkalten, filtrirt, wäscht und zerlegt das krystallinische Natronsalz durch verdünnte Schwefelsäure. Durch dieses bequeme und sichere Verfahren zur Reindarstellung der Monosulfosäure wird man auch in den Stand gesetzt, einen nicht völlig gereinigten Farbstoff, insbesondere die von Anilinsalzen befreite Rohschmelze für die Sulfonirung zu verwenden. — Zur Darstellung der Disulfosäure werden 10 Kilogrm. basischer Farbstoff bez. Monosulfosäure mit 40 Kilogrm. rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt unter beständigem Rühren auf 90 bis 95° erhitzt, bis eine Probe mit der zehnfachen Menge Wasser gefällt, einen rothen Niederschlag abscheidet, welcher sich in reinem Wasser beim Aufkochen vollständig löst. Man trägt sodann das Säuregemisch in 200 Liter Eiswasser ein, filtrirt, presst die auf dem Filter gesammelte Sulfosäure, vertheilt sie in 400 Liter Wasser und setzt Ammoniak bis zum Eintritt völliger Lösung zu. Die so entstandene Lösung wird hierauf so lange gekocht, bis aus einer Probe derselben sich nach dem Abkühlen das Ammoniaksalz der Disulfosäure nahezu vollständig in krystallisirter Form abscheidet. Man lässt sodann die Gesammtmenge der Lösung erkalten und filtrirt, presst und trocknet den sulfonirten Farbstoff. — In entsprechender Weise lassen sich die Kali- und Natronsalze der Disulfosäure darstellen. Diese Alkalisalze scheiden sich ebenfalls, wie das vorerwähnte Ammoniaksalz, beim Erkalten der genügend concentrirten Lösungen in rothen, lebhaft bronzeglänzenden Kryställchen ab, welche beim Trocknen matt werden. Auch die freie Salzsäure lässt sich aus siedendem Wasser krystallisirt erhalten. Die Disulfosäure färbt thierische Fasern im sauren Bade lebhaft bläulichroth. — Zur Darstellung der in kaltem Wasser leicht löslichen Sulfosäure werden 10 Kilogrm. basischer Farbstoff bez. eine entsprechende Menge seiner Mono- oder Disulfosäure in 60 Kilogrm. rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. freiem Anhydrid unter Umrühren eingetragen. Man erhitzt dann im Wasserbade, bis eine Probe sich in der 20fachen Menge kalten Wassers leicht und vollständig löst. Das Säuregemisch wird hierauf mit 1000 Liter Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt und in bekannter Weise durch Umsetzen des so entstandenen löslichen Kalksalzes mit Natriumcarbonat, Filtriren und Abdampfen auf das Natronsalz der Sulfosäure verarbeitet. — Wegen der Leichtlöslichkeit der Sulfosäure und ihrer Salze, wodurch eine schliessliche Reinigung des Farbstoffes erschwert wird, muss man in diesem Falle möglichst reine Ausgangsmaterialien für die Sulfonirung verwenden. Die Sulfosäure färbt thierische Fasern im sauren Bade lebhaft bläulichroth.

Die Abkömmlinge des α-Naphtols bespricht O. N. Witt[1]).

Rhodamine. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 44 002) beschreibt die Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des Meta-amidophenol-Phtaleïns. Das erste Glied dieser Reihe ist das durch Condensation von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. m-Amidophenol entstehende Rhodamin (Phtaleïn des m-Amidophenols). Dasselbe unterscheidet sich von dem Fluoresceïn (Phtaleïn des Resorcins) insbesondere durch die entgegengesetzte Natur der beiderseitigen salzbildenden Gruppen. Dieser für das Gesammtverhalten der Rhodamine wesentliche Unterschied ist aus nachstehenden Formeln erkennbar:


Fluoresceïn $= C_{20}H_{10}O_3(OH)_2$,


Rhodamin $= C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$.

In ähnlicher Weise, wie sich aus dem Fluoresceïn durch Substitution in dem Phtalsäure- oder Resorcinrest die zahlreichen Glieder der Eosinklasse ableiten, lassen sich nun auch z. B. durch Anwendung von Chlor- oder Oxyphtalsäuren an Stelle des Phtalsäureanhydrids, Einwirkung von Halogenen u. s. w. entsprechende Abkömmlinge des Rhodamins erhalten, von denen einige eine gewerbliche Verwendung in Aussicht stellen. — Dagegen wird durch die Amidogruppe des Rhodamins die Darstellung einer Reihe von Substitutionsabkömmlingen ermöglicht, für welche sich in der Gruppe des Fluoresceïns keine Analoga finden. Derartige Abkömmlinge entstehen durch den Ersatz der Amidwasserstoffe des Rhodamins und seiner im Phtalsäurereste substituirten Abkömmlinge, durch Alkoholradicale und Kohlenwasserstoffreste (Phenyl u. s. w.). Während in diesen Abkömmlingen noch der basische Charakter des ursprünglichen Rhodamins hervortritt, steigert sich der Farbenton mit zunehmendem Molekulargewicht der substituirenden Atomgruppen vom Röthlichgelb bis zu den bläulichsten Tönen von Roth und noch darüber hinaus bis zu Violett. Einige dieser Farbstoffe entsprechen an Schönheit und Fluorescenz auf der Faser ähnlich färbenden Gliedern der Eosinklasse, überragen dieselben aber insgesammt durch ihre grössere Beständigkeit gegen Luft und Licht. — Darstellung des Rhodamins. Im Gegensatz zu dem Fluoresceïn lässt sich das Phtaleïn des m-Amidophenols nicht durch einfaches Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile darstellen. Zur Condensation des m-Amidophenols mit Phtalsäureanhydrid und zum Schutze seiner Amidogruppe hat sich die Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure in starkem Ueberschusse als erforderlich erwiesen. Man trägt z. B. 1,4 Kilogrm. krystallisirtes salzsaures m-Amidophenol in 10 Kilogrm. Schwefelsäure (66° B.) nach und nach unter fortwährendem Umrühren ein, setzt nach vollständig erfolgter Auflösung 2 Kilogrm. Phtalsäureanhydrid hinzu und erhitzt während 3 bis 4 Stunden auf 180 bis 190°. Nach dem Erkalten wird die dunkelrothbraune Schmelze in etwa 80 Liter Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz gefällt. Nach 12stündigem Stehen wird das krystallinisch ausgeschiedene salz-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 321.

saure Rhodamin abfiltrirt und durch wiederholtes Umlösen aus heissem salzsäurehaltigem Wasser vollends gereinigt. — In reinem Zustande bildet der so erhaltene Farbstoff grüne, metallglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Alkohol, schwierig in kaltem und reichlicher in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Die verdünnten Lösungen zeigen eine lebhafte grüne Fluorescenz. Dieselbe bleibt im Gegensatz zu der ähnlichen Fluorescenz der alkalischen Fluoresceïnlösungen auch nach starkem Ansäuern mit Salzsäure bestehen, verschwindet aber auf Zusatz von Kalilauge. — Aus seinen nicht zu verdünnten kalten wässerigen Lösungen wird das Rhodaminchlorhydrat durch Salzsäure krystallinisch gefällt. Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich die Farbbase in schwer löslichen Krystallschuppen ab, die sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol, Amylalkohol, Anilin u. s. w. lösen. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu den farblosen Aether- oder Benzollösungen der Base scheidet sich sofort das Chlorhydrat in Krystallflimmern ab, welche das Licht mit charakteristisch purpurner Farbe durchlassen. Die Lösungen des Rhodamins in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz. Durch Zinkstaub und Ammoniak werden die Lösungen des Farbstoffes entfärbt, die ursprüngliche Farbe erscheint aber wieder auf Zusatz von Ferricyankalium. Ebenfalls verschwindet Farbe und Fluorescenz, wenn eine wässerige und angesäuerte Rhodaminlösung in der Kälte nach und nach mit der erforderlichen Menge einer verdünnten Natriumnitritlösung versetzt wird. Beim Aufkochen der so erhaltenen Diazoverbindung entsteht dann Fluoresceïn. — Eine alkoholische Lösung des Farbstoffes färbt sich auf Zusatz von Brom eosinroth und scheidet beim Vermischen mit Wasser einen scharlachrothen, in Alkalien löslichen Niederschlag ab. Eine ähnliche Farbenwandlung erleidet der Farbstoff beim Erhitzen mit Jodmethyl, Bromäthyl, Benzylchlorid u. s. w. unter Bildung seiner in Nachstehendem näher zu beschreibenden Alkylabkömmlinge. — Die Rhodaminsalze zeigen nach Art der basischen Farbstoffe erhebliche Verwandtschaft zu Tanninbeizen und lassen sich mit Hülfe derselben in gelblichrothen Tönen auf Pflanzenfasern fixiren. Zu Wolle und Seide hat der Farbstoff geringere Affinität. Seine Färbebäder lassen sich nicht vollständig erschöpfen. Die so erzielten hellen Färbungen besitzen aber einen schönen röthlichgelben oder fleischfarbenen Ton und zeichnen sich durch einen beträchtlichen Grad von Lichtbeständigkeit, sowie durch grüne Fluorescenz auf der Faser von ähnlichen Färbungen mit Eosinfarbstoffen aus. — Darstellung der alkylirten Rhodamine. Die Amidwasserstoffe des Rhodamins lassen sich durch Behandlung desselben mit Alkylhalogenen gegen Methyl, Aethyl, Benzyl u. s. w. austauschen und auf diesem Wege rothe Farbstoffe von werthvollen Färbeeigenschaften erhalten. So entstehen z. B. die in Nachstehendem beschriebenen methylirten und äthylirten Rhodamine, wenn man ein Gemisch von 1 Th. Rhodaminchlorhydrat mit 3 Th. Jodmethyl bezw. Bromäthyl und 6 Th. Methyl- bezw. Aethylalkohol im Druckkessel während 3 bis 4 Stunden auf etwa

150° erhitzt. Aus dem Reactionsprodukt destillirt man dann die flüchtigen Bestandtheile ab, setzt die Farbbase durch Kalilauge in Freiheit, laugt mit Benzol aus und scheidet aus den Benzolauszügen den alkylirten Farbstoff durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in Form seines Chlorhydrats ab. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge des angewendeten Alkylhalogens erhält man auf diesem Wege mehr oder minder vollständig alkylirte Rhodamine von entsprechend gelblicherem oder bläulicherem Farbenton. — Zur Darstellung einheitlicher Produkte geht man indessen vortheilhafter von den entsprechend alkylirten m-Amidophenolabkömmlingen aus und condensirt diese im Zustande möglichster Reinheit direkt mit Phtalsäureanhydrid. Aus Dimethyl- bezw. Diäthyl-m-amidophenol lassen sich z. B. die Tetramethyl- nnd Tetraäthylrhodamine nach dieser Methode mit Leichtigkeit rein erhalten. — Die genannten Dialkylabkömmlinge des m-Amidophenols sind bisher unbekannt. Zu ihrer Darstellung kann man sich der bekannten m-Amidoverbindungen des Dimethyl- und Diäthylanilins bedienen, indem man diese von Groll (Ber. 1886. 200) beschriebenen Stoffe in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Sodalösung übersättigt und die Phenolverbindungen mit Aether oder Benzol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, Destillation des Rückstandes im Vacuum oder im Kohlensäurestrom und Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin erhält man das Dimethyl-m-amidophenol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 86°. — Diäthyl-m-amidophenol krystallisirt in farblosen harten Krystallen vom Schmelzpunkte 74°. Diese Dialkylabkömmlinge des m-Amidophenols lassen sich ebenfalls durch direkte Behandlung des m-Amidophenols mit den betreffenden Alkylhalogenen, oder einfacher durch Erhitzen des m-Amidophenolchlorhydrats mit Methyl- bezw. Aethylalkohol darstellen. Zur Darstellung des Dimethyl-m-amidophenols verfährt man z. B. zweckmässig folgendermaassen: Eine Mischung von 1 Kilogrm. krystallisirtem salzsauren m-Amidophenol mit 3 Kilogrm. Methylalkohol wird im Druckkessel während 8 Stunden auf ungefähr 170° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des unverbrauchten Holzgeistes wird der Destillationsrückstand mit überschüssiger Sodalösung behandelt und nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden verdampft und das so erhaltene rohe Dimethyl-m-amidophenol, wie vorstehend angegeben, durch Destillation und Krystallisation vollends gereinigt. — In ähnlicher Weise erhält man das Diäthyl-m-amidophenol durch Erhitzen des salzsauren m-Amidophenols mit der dreifachen Gewichtsmenge Aethylalkohol während 10 Stunden auf 170°. Zur Entfernung von etwa noch vorhandenem, die Krystallisation verhinderndem Monoäthyl-m-amidophenol empfiehlt es sich, in diesem Falle das durch Destillation im Vacuum oder Kohlensäurestrom gereinigte Produkt in verdünnter Essigsäure zu lösen und die Lösung fractionirt

mit Soda zu fällen, bis die sich abscheidenden Oeltropfen beim Abkühlen und Berühren mit einem Krystall des Diäthyl-m-amidophenols krystallinisch erstarren. Man filtrirt dann, fällt die Lösung vollends mit Soda und krystallisirt den so gereinigten Phenolkörper schliesslich aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. aus einer Mischung von Schwefelkohlenstoff und Petroleum. — Aus den hier beschriebenen dialkylirten m-Amidophenolen lassen sich nun die entsprechenden Rhodamine durch Condensation mit Phtalsäureanhydrid in folgender Weise darstellen: Tetramethylrhodamin. In einem mit Rührwerk versehenen emaillirten Kessel wird mittels eines Oelbades eine Mischung von 10 Kilogrm. Dimethyl-m-amidophenol mit 12 Kilogrm. Phtalsäureanhydrid bei möglichst verhindertem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175° erhitzt. Das krystallinische, metallisch grüne Schmelzprodukt löst sich in Alkohol mit reiner carmoisinrother Farbe und besteht hauptsächlich aus dem phtalsauren Salze des Tetramethylrhodamins, welches sich durch Krystallisiren aus Alkohol leicht in reinem und schön krystallisirtem Zustande erhalten lässt. Wegen der Unlöslichkeit dieses Phtalats in Wasser ist es indessen zweckmässig, den Farbstoff in die verwendbarere Form seines wasserlöslichen Chlorhydrats überzuführen. Zu diesem Zwecke wird die feingepulverte Schmelze mehrere Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (10 Kilogrm. Ammoniak von 18 Proc. NH_3 und 160 Liter Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur digerirt und dann die so in Freiheit gesetzte Farbbase durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol ausgelaugt. Die farblosen Benzolauszüge werden darauf so lange mit sehr verdünnter heisser Salzsäure versetzt, bis denselben die Farbbase entzogen ist. Aus den von der Benzolschicht getrennten wässerigen Lösungen scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat des Tetramethylrhodamins in grünen, bronzeglänzenden Kryställchen ab. — Statt des Ammoniaks kann man auch andere Alkalien und statt des Benzols andere Lösungsmittel zur Isolirung der Farbbase anwenden und letztere dann in andere wasserlösliche Salze, z. B. in das Sulfat oder Oxalat, überführen. Man kann ferner das in der Schmelze enthaltene Phtalat durch Digeriren mit heisser concentrirter Sodalösung zerlegen und die rückständige Farbbase ohne Anwendung von Lösungsmitteln durch direkte Behandlung mit den entsprechenden Säuren in ihre wasserlöslichen Salze umwandeln. — Das Chlorhydrat des Tetramethylrhodamin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol mit prächtig carmoisinrother Farbe, die verdünnten Lösungen besitzen eine starke orangegelbe Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in grün-metallisch glänzenden Krystallflittern ab, die, so lange sie in der Flüssigkeit suspendirt sind, das Licht mit einer charakteristischen violetten oder blauen Farbe durchlassen. Ein grosser Ueberschuss von concentrirter Salzsäure lässt die Farbe der verdünnten wässerigen Lösung in Scharlachroth oder Orange umschlagen. — Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe auf. Die Farbbase ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht löslich

in Alkohol und löst sich ziemlich schwer in Aether und Benzol. Die Lösungen in den beiden letztgenannten Lösungsmitteln sind farblos, auf Zusatz einer verdünnten Säure erscheint aber sofort die prächtig carmoisinrothe Färbung des betreffenden Rhodaminsalzes. Die Farbstofflösungen werden schnell und in der Kälte durch Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub entfärbt, die ursprüngliche Färbung wird durch Ferricyankalium sofort wieder hergestellt. — Auf thierischer Faser lassen sich in neutralem oder schwach mit Essigsäure angesäuertem Bade mit Tetramethylrhodamin sehr schöne und lichtbeständige Töne vom zartesten Rosa bis zum vollen Carmoisinroth erzielen. Die Färbungen auf tannirter Baumwolle sind im Vergleich mit diesen etwas bläulicher und trüber. — Tetraäthylrhodamin. Die Condensation des Diäthyl-m-amidophenols mit dem Phtalsäureanhydrid verläuft in derselben Weise und unter denselben Erscheinungen wie die seiner niederen Homologen. Man erhitzt z. B. in gleicher Weise eine Mischung von 10 Kilogrm. Diäthyl-m-amidophenol mit 12 Kilogrm. Phtalsäureanhydrid, während 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 175°, bis die Schmelze krystallinisch erstarrt, und führt dann das so erhaltene Phtalat in der beschriebenen Weise in die Farbbase und dann in das wasserlösliche Chlorhydrat des Tetraäthylrhodamins über. — Auch die Eigenschaften des äthylirten Rhodamins sind denen der Tetramethylverbindung sehr ähnlich, nur ist die freie Farbbase in Wasser löslich und löst sich auch viel reichlicher in Benzin und Aether. Die Farbe der Lösungen und Färbungen des Tetraäthylrhodamins ist etwas bläulicher als die des methylirten Farbstoffes. Bemerkenswerth ist auch noch eine grössere Verwandtschaft zur thierischen Faser als die des Tetramethylrhodamins.

Nach ferneren Angaben derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 45 263) geht man zur Darstellung der Abkömmlinge des Rhodamins, bei denen Amidowasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste, z. B. Phenyl, ersetzt ist, von den entsprechenden Phenyl- u. s. w. Substitutionsprodukten des m-Amidophenols aus, welche man zweckmässig aus dem Resorcin nach bekanntem Verfahren (Ber. 1881. 2345) durch Erhitzen mit aromatischen Aminen darstellt. — Zur Darstellung des symmetrischen Diphenylrhodamins (Phtaleïn des m-Monophenylamidophenols) werden 15 Kilogrm. Monophenyl-m-Amidophenol (m-Oxydiphenylamin, Ber. 1883. 2786), 10 Kilogrm. Phtalsäureanhydrid und 10 Kilogrm. Chlorzink in einem emaillirten Kessel unter Umrühren und möglichst beschränktem Luftzutritt während 4 bis 5 Stunden bei 160 bis 170° verschmolzen. Die tief violette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, durch längeres Erwärmen mit verdünntem Ammoniak in der Wärme vom Chlorzink und dem Phtalsäureanhydrid befreit, abfiltrirt und getrocknet. — Die so erhaltene freie Diphenylrhodaminbase ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether und Benzol; aus der farblosen Benzollösung scheidet sich die Base auf Zusatz von Ligroin in blauen Flocken ab. Alkohol löst in merklicher Menge erst beim Erwärmen, auf Salzsäurezusatz tritt sofortige Lösung mit tief vio-

letter Farbe ein. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit weinrother Farbe. Alkoholische Lösungen werden beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak rasch entfärbt, auf Zusatz von Ferricyankalium tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. — Als Beispiel für Rhodamin, bei dessen Herstellung das Phtalsäureanhydrid durch das Anhydrid der Oxyphtalsäure ersetzt wird, sei die Darstellung des symmetrischen β-Oxydiphenylrhodamins beschrieben. 10 Kilogrm. Monophenyl-m-Amidophenol und 10 Kilogrm. β-Oxyphtalsäureanhydrid (Ber. 1877. 1082) werden während 5 bis 6 Stunden bei 160 bis 170° im emaillirten Kessel unter Umrühren bei gehindertem Luftzutritt geschmolzen. Die dunkelviolette Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Zusatz von Salmiaklösung gefällt. Man filtrirt, wäscht und trocknet. — Die Farbbase ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und in concentrirter Schwefelsäure mit scharlachrother Farbe löslich. Dagegen nehmen verdünnte Lösungen von Kali- oder Natronhydrat den Farbstoff leicht mit weinrother Farbe auf. Mit derselben Farbe ist er auch in Alkohol löslich. Auf Seide und Wolle lassen sich damit im sauren Bade violette Färbungen erhalten. Dieselben sind von rötherem Tone als die entsprechenden Färbungen des zuerst beschriebenen Phtaleïns. — Zur Darstellung von Dichlortetramethylrhodamin werden 10 Kilogrm. Dichlorphtalsäureanhydrid, 12,5 Kilogrm. Dimethyl-m-Amidophenol und 6 Kilogrm. Chlorzink im emaillirten Kessel unter Umrühren und verhindertem Luftzutritt während 5 bis 6 Stunden bei etwa 160° verschmolzen. Die gepulverte Rohschmelze wird zweckmässig in 175 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren in der Wärme gelöst und die erkaltete Lösung in ungefähr 900 Liter kalten Wassers im dünnen Strahl einfliessen gelassen. Der ausgeschiedene Farbstoff wird filtrirt, gut gewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist derselbe sehr wenig, in heissem Wasser reichlicher mit violettrother Farbe löslich. Alkohol löst das gechlorte Phtaleïn leicht mit bläulichrother Farbe, die verdünnten Lösungen besitzen lebhaft rothe Fluorescenz. In verdünnten wässerigen Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien löst sich der Farbstoff in der Kälte leicht mit rothvioletter Farbe und rother Fluorescenz. Beim Erwärmen oder Zusatz von concentrirter Alkalilauge scheidet sich die Farbbase zum Theil ab. In Benzol ist dieselbe mit schwach röthlicher Farbe löslich, die Lösung in Aether ist farblos. Auf Zusatz von Säuren tritt sofort die violettrothe Farbe der entsprechenden Salze auf, welche bei Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure in das Scharlachrothe und von concentrirter Schwefelsäure in das Braune umschlägt. Gegen Zinkstaub und Ammoniak zeigt der Farbstoff das bei den früher beschriebenen Rhodaminen geschilderte Verhalten. — Dichlortetramethylrhodamin färbt Seide lila mit intensiv rother Fluorescenz, Wolle bläulichroth und tannirte Baumwolle bläulichviolett. — Zur Darstellung von Dichlortetraäthylrhodamin ersetzt man in dem vorhergehenden Verfahren die daselbst angegebene Menge von

Dimethyl-m-Amidophenol durch 15 Kilogrm. Diäthyl-m-Amidophenol und verfährt im übrigen wie beschrieben. Der Farbstoff unterscheidet sich von seinem niederen Homologen durch die leichtere Löslichkeit der freien Farbbase in Benzol, Aether und Ligroin, und durch die trägere Löslichkeit der Salze des Farbstoffes in schwach alkalischen Laugen. Die Färbungen auf Seide und Wolle sind ähnlich, aber bläulicher als die des Dichlortetramethylrhodamins. Bei den beschriebenen Farbstoffdarstellungen kann man die Anhydride der Phtalsäure und ihrer Oxy- und Chlorabkömmlinge durch die entsprechenden Phtalsäuren ersetzen, wenn man die Anhydridbildung in der Schmelze selbst, sei es durch gesteigerte Temperatur, sei es durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln, sich vollziehen lässt. Bei Anwendung der Anhydride tritt die Farbstoffbildung in allen Fällen auch ohne die beschriebene Mitwirkung des Chlorzinks, indessen nicht so glatt und vollständig ein.

Die Herstellung von Phtalimidblau geschieht nach L. Reese in Leipzig (D. R. P. Nr. 44268) durch Condensation von Phtalimid und Resorcin mit conc. Schwefelsäure, wodurch eine neue Verbindung, genannt „Resorcinphtalimidinsulfosäure“ entsteht, dessen Salze die Eigenschaft besitzen, sich mit Fasern jeder Art innig zu verbinden und zur Violett- und Blaufärbung verwendet werden. Phtalimid (1 Mol.) und Resorcin (2 Mol.) werden gut gemengt, mit ungefähr dem gleichen Gewicht conc. Schwefelsäure durchgerührt und die sich schnell grünlich schwarz färbende Masse unter stetem Umrühren kurze Zeit auf 100° erhitzt, bis sie homogen und dünnflüssig geworden ist. Die erkaltete Schmelze wird zur Entfernung überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser durchgerührt, in welchem die Resorcinphtalimidinsulfosäure unlöslich ist.

Zur Reindarstellung von Flavopurpurin wurden von G. Jellinek[1]) 500 Grm. pulverisirtes technisches Produkt in etwa 3 Litern heissem Wasser vertheilt, Kali bis eben zum Eintritte alkalischer Reaction hinzugefügt und filtrirt. Die Lösung wird mit Wasser auf etwa 15 Liter verdünnt, in einem offenen Kessel zum Sieden erhitzt und unter lebhaftem Umrühren Bleiacetatlösung so lange hinzugefügt, bis eine Probe des Filtrats mit Bleiacetat versetzt einen Niederschlag gibt, welcher nach dem Einleiten von Kohlensäure nur noch ganz hell ledergelb gefärbt ist von Spuren noch darin enthaltenen Flavopurpurinbleisalzes. Bei dem untersuchten Flavopurpurin erforderten zur Erreichung dieses Punktes 500 Grm. Substanz 550 Grm. krystallisirtes Bleiacetat. Das gefällte Flavopurpurinblei wird auf Spitzbeuteln abfiltrirt und 24 Stunden abtropfen gelassen. Da sich hierbei die Poren der Beutel verstopfen und dadurch das Auswaschen verhindert wird, so werden nun die Beutel an ihrem offenen Ende zugeschnürt und im Kupferkessel wiederholt mit Wasser unter Vermeidung wallenden Siedens ausgekocht, bis das Waschwasser nur mehr hellrosa gefärbt er-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2524.

scheint. Der Spitzbeutelinhalt wird dann etwas abgepresst, das Bleisalz unter Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt und durch mässig verdünnten Alkohol heiss vom schwefelsauren Blei getrennt. Aus der entsprechend eingeengten alkoholischen Lösung entfernt man vorsichtshalber die erste Ausscheidung, und lässt dann den Rest auskrystallisiren. Für die Technik dürfte sich daher hieraus der Fingerzeig ergeben, entweder durch verstärkte Oxydation für bessere Vollendung der Reaction zu sorgen, oder falls dies unthunlich ist, die Anthraflavinsäure, welche für die Färberei ja völlig werthlos ist, durch geeignete Behandlung vom Flavopurpurin, bevor dasselbe in den Handel kommt, abzutrennen und sie dann von Neuem für sich auf Farbstoff zu verarbeiten.

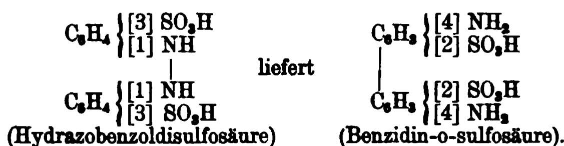
Die Leukostufen der Anthrachinonfarbstoffe bespricht C. Liebermann[1]). Er zeigt, dass von den Anthrachinonfarbstoffen mehrere Leukostufen, d. h. entfärbte Verbindungen, welche sich leicht in die Farbstoffe zurückoxydiren, existiren; dass aber selbst unter recht verschiedenen Reductionsarten fast immer die charakteristische Anthranol, bez. Hydroanthronstufe festgehalten werden kann. Diese Stufe ist jetzt für folgende Farbstoffe bekannt: Oxyanthrachinon, Alizarin, Chinizarin, Chrysophansäure, Anthra- und Isoanthraflavinsäure, Anthragallol, Flavo- und Anthrapurpurin und Rufigallussäure. Für das Oxyanthrachinon, Anthragallol, Anthrapurpurin und die Anthraflavinsäure liegt, nachweislich der Acetylverbindungen die Anthranolform, für die Chrysophansäure das Alizarin und die Isoanthraflavinsäure höchstwahrscheinlich die isomere Hydroanthronform vor.

Anthracen-Reinigung. Die Chemische Fabriks-Aktiengesellschaft in Hamburg (D. R. P. Nr. 42053) gründet ihr neues Verfahren zur Reinigung des Rohanthracens auf die Thatsache, dass die sämmtlichen Begleiter des Anthracens, einschliesslich Carbazol, in den Pyridin-, Chinolin- und Anilinbasen erheblich leichter löslich sind, als das Anthracen selbst, so dass es mittels eines einzigen Löseprocesses gelingt, nicht nur das Anthracen sogleich sehr hochprocentig, sondern dasselbe auch nahezu oder ganz frei von Carbazol und dessen Homologen zu gewinnen. Als besonders geeignetes Lösungsmittel dienen die Theerbasen (Pyridinbasen), wie sie in den leichten Oelen des Steinkohlentheers enthalten sind. Die Fähigkeit dieser basischen Stoffe, das Anthracen anzureichern, geht so weit, dass sie sogar noch ziemlich stark mit Benzol oder ähnlich wirkenden Stoffen versetzt werden können, ohne diese namhaft einzubüssen[2]).

4. **Azofarbstoffe.** Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl-o-disulfosäure der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 43100). Durch Reduction der m-Nitrobenzolsulfosäure mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhält man die

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 534.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 60.

m-Hydrazobenzolsulfosäure, welche durch Behandeln mit Salzsäure in eine Disulfosäure des Benzidins verwandelt wird.



(Hydrazobenzoldisulfosäure) (Benzidin-o-sulfosäure).

Die so erhaltene Amidosäure lässt sich nun mit Salpetrigsäure in eine Tetrazoverbindung überführen, welche sich mit Phenolen, Aminen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu Azofarbstoffen kuppelt (combinirt). Lässt man von den letzteren Stoffen nur 1 Mol. auf 1 Mol. der Tetrazoverbindung einwirken, so erhält man Zwischenprodukte, welche mit 1 Mol. eines anderen Amins, Phenols oder deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren gemischte Azofarbstoffe liefern. — Die so erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich dadurch von den isomeren aus der Benzidindisulfosäure von Griess erhaltenen aus, dass sie Wolle in saurem Bade in klaren Tönen färben, im alkalischen Seifenbade von Baumwolle jedoch nicht aufgenommen werden. — Dagegen färben die Farbstoffe aus der Griess'schen Säure Wolle in saurem und Baumwolle in alkalischem Bade an. Sie besitzen aber keinen Werth, weil die Griess'sche Säure schwerer darstellbar ist und die daraus gewonnenen Farbstoffe technisch unbrauchbar sind. — 1. Zur Herstellung des Farbstoffs aus Benzidindisulfosäure und β-Naphtol werden 34,4 Kilogrm. Benzidindisulfosäure in 300 Kilogrm. Wasser vertheilt mit 22 Liter Salzsäure versetzt und durch Einlaufenlassen einer Lösung von 13,8 Kilogrm. Natriumnitrit in 260 Kilogrm. Wasser in die Tetrazoverbindung umgewandelt. Letztere lässt man in eine Lösung von 28,8 Kilogrm. Naphtol in Natronlauge einfliessen und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Letzterer färbt Wolle gelbroth. Der entsprechende Farbstoff aus der Säure von Griess färbt Wolle rothviolett. — 2. Ersetzt man in diesem Beispiel die angegebene Menge β-Naphtol durch 49,2 Kilogrm. Natronsalz derjenigen α-Naphtomonosulfosäure, welche man durch Kochen der α-Diazonaphtalinsulfosäure mit Wasser erhält, so entsteht ein Farbstoff, welcher Wolle schön blauroth färbt. Der isomere, aus der Säure von Griess erhaltene Farbstoff färbt Wolle rothviolett. — 3. Ein Farbstoff, welcher Wolle gelb färbt, wird erhalten, wenn man die Tetrazodiphenyldisulfosäure auf eine alkoholische Lösung von Diphenylamin reagiren lässt. Man bedient sich zur Darstellung der Tetrazodiphenyldisulfosäure derselben Methode, welche bereits angegeben wurde. Geht man, wie in Beispiel 1, von 34,4 Kilogrm. Benzidindisulfosäure aus, so kommen 33,8 Kilogrm. Diphenylamin zur Verwendung. Der Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle gelbbraun. — 4. Zur Herstellung des Farbstoffs aus Benzidindisulfosäure und α-Naphtylamin löst man 28,6 Kilogrm. α-Naphtylamin in verdünnter Salzsäure auf und lässt auf diese Lösung

die aus 34,4 Kilogrm. Benzidindisulfosäure erhaltene Tetrazoverbindung einwirken. Der Farbstoff färbt Wolle rothbraun. Der isomere Farbstoff aus der Griess'schen Säure färbt Wolle schmutzigroth. — 5. Ersetzt man im Beispiel 4 die angegebene Menge α-Naphtylamin durch 63,4 Kilogrm. krystallisirtes naphtylaminsulfosaures Natron, so erhält man einen Farbstoff, welcher zum Färben von Wolle dienen kann. Die damit erhaltene Nüance ist gelbbraun. Der aus der Griess'-schen Säure gewonnene Farbstoff färbt Wolle schmutzigroth.

Gemischte Azofarbstoffe aus Benzidin bez. Tolidin und α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure. Kuppelt man nach Angabe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 43125) 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure (P. Nr. 40571), so entstehen schwer lösliche Zwischenprodukte, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und sich daher mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen kuppeln (combiniren) lassen. — Von diesen zeichnen sich besonders diejenigen, welche mit β-Naphtylamin entstehen, durch klaren Ton aus. — Zur Darstellung des Farbstoffs aus Benzidin, α-Amidonaphtalin-δ-disulfosäure und β-Naphtylamin lässt man zunächst eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid aus 9,2 Kilogrm. Benzidin in eine Auflösung von 17,5 Kilogrm. α-amidonaphtalin-δ-disulfosaurem Natron und 20 Kilogrm. essigsaurem Natron in 500 Liter Wasser einlaufen. Dabei scheidet sich das Zwischenprodukt in Form eines dunkelrothen, pulverförmigen Niederschlages ab. Letzteren lässt man sodann auf eine Lösung von 8 Kilogrm. β-Naphtylamin in 12 Kilogrm. Salzsäure von 21° B. und 500 Liter Wasser einwirken. Dabei entsteht die Säure des Farbstoffes, welche zum Kochen erhitzt, dann filtrirt und ausgewaschen wird. Hierauf nimmt man den Rückstand mit Soda auf und scheidet aus der erhaltenen Lösung durch Zusatz von Kochsalz den Farbstoff ab. Letzterer wird abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle bläulichroth. — Ersetzt man die angegebene Menge Benzidin durch 10,6 Kilogrm. Tolidin, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle ebenfalls bläulichroth färbt (vgl. J. 1886. 507; 1887. 773).

Blauer Azofarbstoff aus Diamidostilben. Nach Angabe derselben Gesellschaft (D. R. P. Nr. 43142 u. 43197) wird bei der Einwirkung der Salze des Tetrazostilbens auf die nach dem Pat. Nr. 40571 dargestellte Naphtoldisulfosäure ein Farbstoff erhalten, welcher Baumwolle direkt im Seifenbade dunkelblau färbt (vgl. J. 1887. 756). 28,3 Kilogrm. salzsaures Diamidostilben werden in 5000 Liter Wasser gelöst, mit 24 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 13,8 Kilogrm. Natriumnitrit in 200 Liter Wasser in das Tetrazostilbenchlorid umgewandelt. Die Lösung der letzteren lässt man sodann in eine alkalische Auflösung von 69,6 Kilogrm. des nach Pat. Nr. 40571 erhaltenen naphtoldisulfosauren Natrons einfliessen. Nach längerem Stehen wird das Gemenge zum Kochen erhitzt und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz

ausgesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff ist in Wasser leicht löslich und färbt Baumwolle direkt im Seifenbade blau.

Kuppelt man 1 Mol. Tetrazostilbenchlorid mit 1 Mol. der Naphtoldisulfosäure des Pat. Nr. 40571, so entsteht eine Verbindung, welche noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, auf Naphtole und Naphtolsulfosäuren zu reagiren. Zur Darstellung dieses Zwischenproduktes lässt man aus 28,3 Kilogrm. salzsaurem Diamidostilben erhaltenes Tetrazostilben auf eine alkalische Lösung von 34,8 Kilogrm. des Natronsalzes der genannten Naphtoldisulfosäure einwirken, wobei sich die neue Verbindung in Form von schwer löslichen braunen Kryställchen abscheidet. Wird nun dieser Stoff mit je 1 Mol. Naphtol, Naphtolmonosulfosäure oder Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung gekuppelt, so entstehen Azofarbstoffe, welche Baumwolle im Seifenbade blau färben. Zur Darstellung dieser Farbstoffe gehören bei der Anwendung von 28,3 Kilogrm. salzsaurem Diamidostilben:

14,4 Kilogrm. α-Naphtol,
14,4 „ β-Naphtol,
22,3 „ α-Naphtolsulfosäure (aus Naphtionsäure),
22,3 „ β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer'sche oder Bayer'sche Säure),
34,8 „ Natronsalz der β-Naphtoldisulfosäure R.

Gemischte Azofarbstoffe. Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. Nr. 43493) hat gefunden, dass die α-Naphtoldisulfosäure mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Zwischenprodukte bildet, welche zur weiteren Vereinigung mit Aminen oder Phenolen befähigt sind (vgl. J. 1887. 771). Lässt man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl und 18,4 Kilogrm. Benzidin bez. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 Kilogrm. o-Tolidin auf eine alkalische oder essigsaure Lösung von 34,8 Kilogrm. α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40571 einwirken, so scheiden sich braungefärbte krystallinische Niederschläge ab. Die so dargestellten Produkte liefern bei der Einwirkung auf alkalische Lösungen von Phenolen Azofarbstoffe, welche Baumwolle direkt im Seifenbade färben. — Bei der Anwendung von 9,4 Kilogrm. Phenol, 14,4 Kilogrm. α-Naphtol, 24,6 Kilogrm. α-naphtolmonosulfosaurem Natron oder 34,8 Kilogrm. β-naphtoldisulfosaurem Natron erhält man folgende Farben:

	Tetrazodiphenyl	Tetrazoditolyl
Phenol:	bläulichroth	rothbraun
α-Naphtol:	blauviolett	rothviolett
α-Naphtolmonosulfosäure:	violett	blauviolett
β-Naphtoldisulfosäure R.	blau	blau.

Darstellung violetter und braunvioletter Azofarbstoffe. Erhitzt man nach Angabe derselben Aktiengesellschaft (D. R. P. Nr. 45342) in den Vorschriften der Pat. Nr. 40571 u. 43493 die Phenole und Sulfosäuren durch α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Oxydiphenylamin, Dimethylanilin, Resorcin,

β-Naphtol oder β-Naphtolmonosulfosäure, so entstehen Azofarbstoffe, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Baumwolle direkt zu färben. — Das Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe besteht darin, dass man zunächst die oben beschriebenen Zwischenverbindungen aus Tetrazodiphenyl bez. Tetrazoditolyl und der α-Naphtoldisulfosäure des Patentes Nr. 40 571 herstellt und dieselben sodann mit einem Molekül der vorhin bezeichneten Amine oder Phenole vereinigt. Von den letzteren kommen auf 18,4 Kilogrm. Benzidin (bez. 21,4 Kilogrm. o-Tolidin) und 34,8 Kilogrm. α-Naphtoldisulfosäure des Pat. Nr. 40 571 zur Verwendung: 14,3 Kilogrm. α-Naphtylamin, 14,3 Kilogrm. β-Naphtylamin, 10,8 Kilogrm. m-Phenylendiamin, 13,6 Kilogrm. m-Dimethylphenylendiamin, 17,8 Kilogrm. m-Oxydiphenylamin, 12,1 Kilogrm. Dimethylanilin, 11 Kilogrm. Resorcin, 14,4 Kilogrm. β-Naphtol, 22,4 Kilogrm. Naphtolmonosulfosäure. — Bei den genannten Basen wird die Vereinigung mit den Zwischenprodukten in saurer, bei den Phenolen in alkalischer Lösung vorgenommen. Die auf diese Weise erzielten Töne sind folgende:

	Tetrazodiphenyl:	Tetrazoditolyl:
α-Naphtylamin	rothviolett	braunviolett.
β-Naphtylamin	rothviolett	rothviolett.
m-Phenylendiamin	braunviolett	braunviolett.
m-Dimethylphenylendiamin . . .	braunviolett	braunviolett.
m-Oxydiphenylamin	rothviolett	blauviolett.
Dimethylanilin	braunviolett	rothviolett.
Resorcin	braunviolett	braunviolett.
β-Naphtol	blauviolett	blauviolett.
β-Naphtolsulfosäure (Schäffer) .	blauviolett	blauviolett.
β-Naphtolsulfosäure F	blauviolett	blauviolett.

Blaue Tetrazofarbstoffe, welche Baumwolle ohne Anwendung von Beizmitteln luft-, licht- und seifenecht färben, erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 42011) durch Verbindung des Tetrazophenyls mit 2 Mol. Alphanaphtolalphamonosulfosäure oder 1 Mol. derselben und 1 Mol. Betanaphtolalphamonosulfosäure. Dagegen sind die früher beschriebenen Farbstoffe des Paraphenylendiamins technisch unverwerthbar. (Ber. 17 S. 343, 603, 876, 1350, R. 525; 18 R. S. 627.) — Zur Darstellung der genannten Farbstoffe geht man von dem Griess'schen Amidodiazobenzol (Ber. 17 S. 603) oder zweckmässiger von der acetylirten Diazoverbindung, dem Nietzki-schen Diazoacetanilid (Ber. 17 S. 343), der Diazoverbindung des Monacetylparaphenylendiamins aus und lässt zunächst diese Diazoverbindungen auf je 1 Mol. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure einwirken. Wendet man die acetylirte Diazoverbindung an, so erhält man entsprechend acetylirte Amidoazoverbindungen, aus welchen man dann die Acetylgruppe durch Kochen mit kaustischen Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure ausscheidet. Die so erhaltene Amidoazoverbindung, welche im Nachstehenden als p-Amidobenzol-azo-alphanaphtol-alphamonosulfosäure bezeichnet werden soll, wird dann diazotirt und mit 1 Mol. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure, Betanaphtylaminmonosulfosäure oder Betanaphtol-alphadisulfo-

säure vereinigt. — Zur Darstellung der zweiten Farbstoffverbindung kann man indessen auch zuerst die Betanaphtol-alphadisulfosäure in den bereits bekannten Amidoazofarbstoff, die p-Amidobenzol-azo-betanaphtol-alphadisulfosäure (Ber. 17 S. 343, 603) überführen, diesen Farbstoff dann diazotiren und schliesslich auf ein Mol. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure einwirken lassen. — 15 Kilogrm. Acetylparaphenylendiamin (p-Amidoacetanilid) werden z. B. in einer Mischung von 45 Kilogrm. 32proc. Salzsäure, 200 Kilogrm. Wasser und 200 Kilogrm. Eis gelöst. Zu dieser Lösung setzt man 7 Kilogrm. Natriumnitrit, in der dreifachen Menge Wasser gelöst, hinzu, rührt 1 Stunde lang und trägt dann die Lösung des entstandenen Diazoacetanilids in eine Lösung von 25 Kilogrm. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure und 30 Kilogrm. calcinirter Soda in 2000 Kilogrm. Wasser ein. Die Alphanaphtol-alphamonosulfosäure wendet man zweckmässig in der Form ihrer Lösung an, wie man solche durch Umsetzung der Diazonaphtionsäure erhält, und bestimmt deren Gehalt durch Titration mit Diazobenzol in bekannter Weise. Nach 24stündigem Stehen wird der entstandene Farbstoff durch Kochsalz ausgefällt, die Mischung darauf ausgekocht und erkalten gelassen. Die krystallinisch ausgeschiedene Azoverbindung wird dann filtrirt, gepresst und noch weiter verarbeitet. — Zur Abtrennung der Acetylgruppe werden je 40 Kilogrm. der in dem Pressteig enthaltenen trockenen Verbindung mit 60 Kilogrm. Natronlauge (40° B.) und 500 Kilogrm. Wasser mehrere Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht, bis eine Probe nach dem Diazotiren und Uebersättigen mit Soda eine rein blaue Färbung annimmt.

Violette Tetrazofarbstoffe erhält man nach dem Zusatzpatent in folgender Weise. 15 Kilogrm. Acetparaphenylendiamin werden in einer Mischung von 45 Kilogrm. 32proc. Salzsäure, 200 Kilogrm. Wasser und 200 Kilogrm. Eis gelöst oder fein vertheilt und dann mit 7 Kilogrm. Natriumnitrit (gelöst in der dreifachen Menge Wasser) diazotirt. Nachdem die Diazoverbindung völlig in Lösung gegangen ist, setzt man dieselbe zu einer Lösung von 25 Kilogrm. Alphanaphtol-alphamonosulfosäure, 30 Kilogrm. calcinirter Soda und 2000 Kilogrm. Wasser. Nach 24 Stunden fällt man mit Salz, erhitzt auf 70°, um den ausgeschiedenen Farbstoff in eine dichtere Form zu bringen, lässt dann erkalten, filtrirt und presst. Von dem Pressrückstand wird eine Menge, welche 40 Kilogrm. trockenen Farbstoffes entspricht, mit 60 Kilogrm. Natronlauge von 40° B. und 500 Kilogrm. Wasser unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis eine Probe, in bekannter Weise diazotirt, beim Uebersättigen mit verdünnter Sodalösung eine rein blaue Färbung annimmt. Die Lösung des so entstandenen Amidoazofarbstoffes wird nach dem Erkalten auf 4000 Kilogrm. mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 1000 Kilogrm. Eis mit 120 Kilogrm. 32proc. Salzsäure ausgefällt. Zur Umwandlung des in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedenen Farbstoffes (Amidobenzol-azo-alphanaphtol-alphamonosulfosäure) werden sodann 7 Kilogrm. Natriumnitrit, in der dreifachen Menge Wasser gelöst,

hinzugesetzt. Man rührt während 24 Stunden bei 0°, oder so lange, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Soda die vorerwähnte blaue Färbung zeigt. — Die Diazoverbindung wird darauf in eine 25 bis 30° warme Lösung von 15 Kilogrm. Alphanaphtylamin, 15 Kilogrm. 32proc. Salzsäure und 1000 Kilogrm. Wasser eingetragen. Zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt, dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und der Farbstoff wiederholt heiss ausgewaschen. Schliesslich wird derselbe unter Zusatz von Soda kochend gelöst und die filtrirte Lösung ausgesalzen. — Der Farbstoff befestigt sich auf ungebeizter Baumwolle mit schwärzlich violetter Farbe; die Färbungen sind seifenbeständig, sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett. — Die ebenso dargestellte Diazoverbindung der Amidobenzol-azo-alphanaphtol-alphamonosulfosäure wird in eine Lösung von 15 Kilogrm. Alphanaphtol, 30 Kilogrm. calcinirter Soda in 3000 Kilogrm. Wasser eingetragen; zur Vervollständigung der Farbstoffbildung wird 24 Stunden lang gerührt und der Farbstoff wie üblich ausgesalzen. Der Farbstoff geht auf ungebeizte Baumwolle mit violetter Farbe, von rötherer Tönung als der oben beschriebene. Die Färbungen sind seifenbeständig; sie werden durch Essigsäure nicht verändert, durch Soda blauviolett.

Rothe, violette und blaue Azofarbstoffe. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 43 524) erhält o-Diamidodiphensäure nach folgendem vereinfachten Verfahren (vgl. Ber. 1874 S. 1609). Gleiche Theile o-Nitrobenzoësäure, Natronlauge von 40° B. und Wasser werden auf 100° erhitzt. Dann wird eine der angewendeten Nitrobenzoësäure ungefähr gleiche Menge Zinkstaub nach und nach zugesetzt und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung gibt. Die reducirte Masse wird darauf in überschüssige Salzsäure eingetragen und aufgekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die o-Diamidodiphensäure in Form ihrer salzsauren Verbindung nahezu vollständig ab. Man filtrirt und reinigt vollends durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure. — Die Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure lässt durch ihre Einwirkung auf je 2 Mol. der zur Darstellung von Azofarbstoffen gebräuchlichen Phenole, Amine und deren Sulfosäuren eine Reihe von Farbstoffsäuren entstehen, welche sämmtlich durch die Eigenschaft ausgezeichnet sind, Pflanzenfasern im schwach alkalischen Bade ohne Mitwirkung von Beizen zu färben. — Von den entsprechenden Abkömmlingen der m-Diamidodiphensäure unterscheiden sie sich durch die grössere Intensität ihrer Färbungen und durch die auffallenden Verschiedenheiten der Töne. — Folgende Farbstoffe haben praktisch verwerthbare Resultate ergeben: α-Naphtylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff, färbt Pflanzenfaser im alkalischen Bade roth; beim Waschen wird die Färbung violett und nach dem Trocknen in säurefreier Atmosphäre blau. Säuren bewirken keine weitere wesentliche Veränderung. Infolge seiner ausserordentlichen Affinität zur Baumwollenfaser lassen sich mit diesem Farbstoff äusserst satte

dunkelblaue Färbungen erzielen. Der entsprechende Farbstoff aus der m-Diamidodiphensäure färbt unter denselben Bedingungen braun. — β-Naphtylamin. In Alkalien löslicher Farbstoff, färbt Pflanzenfasern bläulichroth, die Färbung verändert sich nur wenig beim Waschen und Trocknen. Der entsprechende Farbstoff der Metasäure färbt wenig intensiv gelbroth. — Monosulfosäuren des β-Naphtylamins. Durch Anwendung der in Alkohol löslichen Fraction des nach dem Verfahren des Pat. Nr. 20 760 dargestellten β-naphtylaminsulfosauren Natrons erhält man einen die Baumwollenfaser roth färbenden Farbstoff. Die der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure entsprechende β-Naphtylaminsulfosäure liefert einen Farbstoff von bläulicherem Ton. Aus der m-Säure entstehen in gleicher Weise nur orangegelbe Farbstoffe. — α-Naphtol-α-monosulfosäure färbt Pflanzenfaser im alkalischen Bade intensiv blauviolett. Der entsprechende Farbstoff aus der m-Säure färbt ein mageres Carmoisinroth. — β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer) ist ein violetter Farbstoff. Der Farbstoff der m-Säure färbt ein wenig intensives Roth. — Es werden z. B. 27,4 Kilogrm. o-Diamidodiphensäure in 2000 Liter Wasser und 8 Kilogrm. Natronhydrat gelöst. Nach Zusatz von 90 Kilogrm. Salzsäure (20° B.) wird mit 13,7 Kilogrm. Natriumnitrit (gelöst in der doppelten Menge Wasser) versetzt und 3 Stunden gerührt. Die so erhaltene Tetrazoverbindung wird in 50 Kilogrm. β-Naphtylaminsulfosäure (entsprechend der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure), gelöst in 500 Kilogrm. Wasser und 80 Kilogrm. calcinirter Soda, eingetragen. Es entsteht sogleich eine rothe Lösung, welche so lange gerührt wird, bis eine Probe beim Aufwärmen keine Farbenveränderung und keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt, was erst nach Ablauf von mehreren Tagen der Fall ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt und wie üblich aufgearbeitet.

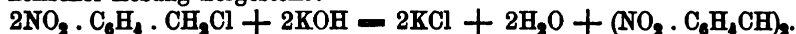
Die Beziehungen zwischen Hydraziden und Azoverbindungen bespricht A. Bernthsen [1]).

Gemischte Azoverbindung untersuchten C. Beyer und L. Claisen [2]). Es wurde z. B. 4,5 Grm. Dibenzoylmethan in 75 Grm. wässerigem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0,5 Grm. Natrium in Alkohol gefügt. Das Gemisch wurde abgekühlt und 3,7 Grm. Diazobenzolsulfosäure in kleinen Posten eingetragen. Die Lösung färbte sich roth und erstarrte bald zu einem Brei von Krystallen, die abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt in prächtigen goldgelben Blättchen erhalten wurden. Durch Ansäuern der heissen Lösung mit Mineralsäuren wird die freie Sulfosäure erhalten, welche beim Erkalten in Form eines gelben kleisterartigen Krystallbreies von mikrokrystallinischen Nädelchen erscheint. Die Sulfosäure färbt im schwefelsauren Bade Wolle grünstichig gelb.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 743.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1697.

Azofarbstoffe aus Ortho-Diamidostilben. C. A. Bischoff[1]) hat Orthodinitrostilben aus Orthonitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung hergestellt:



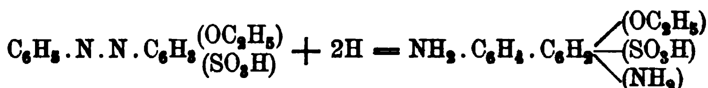
$$2NO_2 . C_6H_4 . CH_2Cl + 2KOH = 2KCl + 2H_2O + (NO_2 . C_6H_4CH)_2.$$

Das Orthodinitrostilben wurde mit fein gekörntem Zinn innig gemischt, mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. übergossen und langsam erwärmt. Nach vollständiger Lösung des Metalles wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abfiltrirt, mit viel heissem Wasser gelöst und mit wässriger Natronlauge zersetzt. Das so erhaltene Orthodiamidostilben $C_{14}H_{14}N_2$ schmilzt bei 176°. — Zur Ueberführung dieses Orthodiamidostilbens in Azofarbstoffe wurden 16,8 Grm. desselben mit 40 Kubikcentim. Salzsäure (1,145 spec. Gew.) zersetzt, mit Wasser heiss gelöst und auf 2 Liter verdünnt. Je 250 Kubikcentim. dieser Lösung wurden dann mit der entsprechenden Nitritmenge diazotirt. Mit der Tetrazoverbindung wurden in üblicher Weise verbunden 2 Mol. Salicylsäure, 2 Mol. naphtolsulfosaures Natrium und andere. Diese vom Orthodiamidostilben abstammenden Farbstoffe scheinen nicht genügend waschecht zu sein.

Darstellung der Sulfosäuren ätherificirter Oxydiphenylbasen. Die p-Phenolsulfosäure vereinigt sich nach L. Casella u. Co. (D. R. P. Nr. 44 209) mit Diazobenzol und Diazotoluol zu Farbstoffen, in welchen die Azogruppe zu Hydroxyl in die Orthostellung getreten ist. Werden die basischen Salze der Oxyazoverbindungen mit Halogenalkylen, ätherschwefelsauren Salzen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man Farbstoffe, in denen der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl, Amyl, Benzyl ersetzt ist. Es werden z. B. 30 Kilogrm. benzolazo-p-phenolsulfosaures Natron in 150 Kilogrm. Alkohol und 4 Kilogrm. Natronhydrat gelöst und 11 Kilogrm. Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet. — Die Aether unterscheiden sich von den ursprünglich angewendeten Farbstoffen durch bedeutend geringere Löslichkeit besonders in alkalischen Flüssigkeiten und können daher leicht rein erhalten werden. Werden die Lösungen der ätherificirten Farbstoffe mit Reductionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entstehen durch Umlagerung die Monosulfosäuren der entsprechenden ätherificirten Oxydiphenylbasen. — 32,8 Kilogrm. benzolazo-p-phenetolsulfosaures Natron werden z. B. in wässeriger Lösung mit einer Lösung von 19 Kilogrm. Zinnchlorür in 40 Kilogrm. Salzsäure vermischt. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsaurem Natron ausgefällt. Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, welche in Wasser schwer, in Säure sowohl wie in Alkalien sehr leicht löslich sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

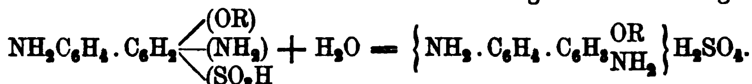
---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2071 u. 2079.



$$C_6H_5.N.N.C_6H_3\binom{(OC_2H_5)}{(SO_3H)} + 2H = NH_2.C_6H_4.C_6H_2\begin{cases}(OC_2H_5)\\(SO_3H)\\(NH_2)\end{cases}$$

Oder es werden 38,1 Kilogrm. toluolazoamyloxyphenylsulfosaures Natron in Wasser vertheilt und mit 8 Kilogrm. Zinkstaub und Natronlauge so lange erwärmt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Man säuert alsdann mit Salzsäure an und erhält aus der salzsauren Lösung mit essigsaurem Natron die Diamidoamyloxyphenyltolylsulfosäure als krystallinischen Niederschlag. Die Monosulfosäure der Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls gehen beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in die neutralen Sulfate der entsprechenden Diamine über. Die Reaction verläuft nach der allgemeine Gleichung:



$$NH_2C_6H_4.C_6H_2\begin{cases}(OR)\\(NH_2)\\(SO_3H\end{cases} + H_2O = \left\{NH_2.C_6H_4.C_6H_3{}^{OR}_{NH_2}\right\}H_2SO_4.$$

30,8 Kilogrm. Aethoxybenzidinmonosulfosäure werden mit 100 Kilogrm. Wasser 6 Stunden auf etwa 170° in geschlossenem Gefäss erhitzt. Der Inhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lässt sich daraus die in kaltem Wasser unlösliche freie Base abscheiden. In entsprechender Weise werden die homologen Aether des Diamidooxydiphenyls und die Aether des Diamidooxyphenyltolyls erhalten. — Diese Basen lassen sich ebenso wie ihre Sulfosäuren leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche sich mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu werthvollen Farbstoffen vereinigen.

Wird nach ferneren Angaben derselben (D. R. P. Nr. 44 770) diesem Verfahren der Farbstoff zu Grunde gelegt, welcher aus α-Diazonaphtalin und p-Phenolsulfosäure entsteht, so erhält man in entsprechender Weise Abkömmlinge des Diamidooxyphenylnaphtyls. Es werden z. B. 37,8 Kilogrm. naphtalinazophenetolsulfosaures Natron in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19 Kilogrm. Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt. Nach vollendeter Reduction wird angesäuert und nach dem Entfernen des Zinns die in neutralen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Diamidoäthoxyphenylnaphtylsulfosäure ausgefällt. Die Benzolazoparaphenolsulfosäure und die Toluolazoparaphenolsulfosäure liefern bei gemässigter Einwirkung von Reductionsmitteln in glatter Weise die Diamidooxydiphenylsulfosäure bezw. die Diamidooxyphenyltolylsulfosäure; diese gehen beim Erhitzen mit Wasser in die entsprechenden Basen über. — 1. 30 Kilogrm. benzolazophenolsulfosaures Natron werden in Wasser gelöst und zu der kalt gehaltenen Lösung allmählich eine saure Lösung von 19 Kilogrm. Zinnchlorür zugegeben. Man lässt unter öfterem Rühren so lange stehen, bis kein unangegriffener Farbstoff mehr vorhanden ist, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung stark ein. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das salzsaure Salz der Diamidooxydiphenylsulfosäure in Krystallen aus. Dasselbe wird in einem geschlossenen Gefäss 8 Stunden auf 170° erhitzt.

Es bildet sich das schwer lösliche Sulfat des Diamidooxydiphenyls. — 2. 31,4 Kilogrm. toluolazophenolsulfosaures Natron werden in angegebener Weise reducirt und das Zinn mit Zink entfernt. Durch essigsaures Natron wird die schwer lösliche Diamidooxyphenyltolylsulfosäure abgeschieden. Diese wird mit Wasser unter Druck erhitzt, wobei quantitativ das Sulfat des Diamidooxyphenyltolyls entsteht.

Ersetzt man nach ferneren Angaben von Casella u. Cp. (D. R. P. Nr. 45 827) die p-Phenolsulfosäure durch die o-Kresol-p-sulfosäure, so gelangt man zunächst zu der Benzolazo-o-kresolsulfosäure und der Toluolazo-o-kresolsulfosäure, welche mit den des Haupt-Patentes grosse Aehnlichkeit zeigen. Werden diese mit Reductionsmitteln behandelt, so gehen sie in die Sulfosäuren des Diamidooxytolylphenyls bezw. des Diamidooxyditolyls über. Diese Sulfosäuren werden durch Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der entsprechenden Basen verwandelt. Durch Einführung von Alkylresten in das Hydroxyl der Benzol- bezw. Toluol-azo-o-kresolsulfosäure gelangt man zu Aethern, welche durch Einwirkung von Reductionsmitteln die Aether der Diamidooxytolylphenylsulfosäure und der Diamidooxyditolylsulfosäure liefern. Diese gehen beim Erhitzen mit Wasser in die Sulfate der Aether des Diamidooxytolylphenyls und des Diamidooxyditolyls über. Indem die Kresolsulfosäure an die Stelle der Phenolsulfosäure tritt, erleiden die Arbeitsbedingungen keine Veränderung.

Farbstoffe aus ätherificirten Oxydiphenylbasen von L. Casella u. Cp. (D. R. P. Nr. 46134). Wie im Pat. Nr. 44 209 angegeben ist, lassen sich die Aether des Diamidooxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls in Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Aminen oder Phenolen combinirt, eine Reihe von Azofarbstoffen liefern. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch Echtheit und durch Verwandtschaft zur Baumwollfaser aus. Infolge der unsymmetrischen Structur, welche die benannten Basen besitzen, lassen sich besonders dadurch neue technische Wirkungen erzielen, dass man die beiden Azogruppen mit zwei verschiedenartigen Stoffen verbindet. — Gelbe Farbstoffe erhält man aus dem Phenol, dessen Sulfo- und Carbonsäuren, dem Kresol, sowie aus Anilin, Toluidin und deren Monosulfosäuren. Es werden z. B. 22,8 Kilogrm. Aethoxybenzidin unter Zusatz von 60 Kilogrm. Salzsäure in Wasser gelöst und mit 14 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron versetzt; die gebildete Tetrazoverbindung ist leicht löslich. Man lässt dieselbe in eine Lösung von 32 Kilogrm. salicylsaurem Natron, die mit Natronlauge alkalisch gehalten wird, einfliessen. Nach etwa zwölfstündigem Stehen filtrirt man den ausgeschiedenen gelben Farbstoff ab. Derselbe löst sich leicht in Wasser. Oder 21,4 Kilogrm. Methoxybenzidin werden wie oben diazotirt und mit einer neutral gehaltenen Lösung von 17,4 Kilogrm. Sulfanilsäure vermischt. Sobald keine freie Tetrazoverbindung mehr nachweisbar ist, setzt man zu dem gelben Niederschlag eine Lösung von 10 Kilogrm. Phenol oder 11 Kilogrm. in Natronlauge. Rothe Farbstoffe bilden sich, wenn man die Tetrazoverbindungen der neuen Basen mit α- oder-β-Naphtylamin, deren Mono- und Disulfosäuren combinirt. Es

werden z. B. 22,8 Kilogrm. Diamidomethoxyphenyltolyl diazotirt, diese Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 50 Kilogrm. F-naphtylaminsulfosaurem Natron gemischt und mit essigsaurem Natron neutralisirt. Nach kurzem Stehen ist der Farbstoff fertig gebildet. Er ist gut wasserlöslich und färbt Baumwolle bläulichroth. Oder die Tetrazoverbindung aus 22,8 Kilogrm. Aethoxybenzidin wird mit 25 Kilogrm. naphtionsaurem Natron zu einem in Wasser unlöslichen Zwischenprodukt in neutraler Lösung vereinigt, dieses abfiltrirt und in eine verdünnte Lösung von 18 Kilogrm. salzsaurem β-Naphtylamin eingetragen. Nach zwölfstündigem guten Rühren ist die Bildung des Farbstoffes vollendet. Derselbe färbt auf Baumwolle ein schönes blaustichiges Roth. Orangerothe Farbstoffe entstehen, wenn man ein Aequivalent der Tetrazoverbindungen der in Rede stehenden Basen mit einem Aequivalent der genannten Stoffe verbindet. Es wird z. B. die Tetrazoverbindung aus 25,2 Kilogrm. Diamidoäthoxyphenyltolyl mit 25 Kilogrm. Naphtionsäure zu einem unlöslichen Produkt vereinigt. Auf Zusatz von 10 Kilogrm. Phenol und nachdem man mit Lauge alkalisch gemacht hat, bildet sich sofort ein schön orangerother Niederschlag. — Blaue Farbstoffe entstehen, wenn man die Tetrazoderivate auf α- und β-Naphtol, deren Mono- und Disulfosäuren einwirken lässt. 25,2 Kilogrm. Diamidoäthoxyphenyltolyl werden diazotirt, die Lösung der Tetrazoverbindung wird in eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von 50 Kilogrm. α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron eingetragen. Es entsteht sofort ein prachtvoll blauer, leicht löslicher Farbstoff. Oder diese Tetrazoverbindung wird mit einer Lösung von 36 Kilogrm. β-naphtoldisulfosaurem Natron R sauer vermischt und dann mit Soda neutralisirt. Es bildet sich ein dunkelrother Farbstoff, welcher mit einer Lösung von 25 Kilogrm. α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron unter Bildung eines grünblauen Farbstoffes reagirt. Zu bordeauxrothen bis violetten Farbstoffen gelangt man, wenn man 1 Aeq. der neuen Basen mit 1 Aeq. der unter d) und 1 Aeq. der unter a) und b) genannten Stoffe kuppelt. Man lässt z. B. das Tetrazoäthoxydiphenyl aus 22,8 Kilogrm. Base auf 18 Kilogrm. m-amidobenzolsulfosaures Natron einwirken, die entstehende unlösliche Verbindung wirkt auf 25 Kilogrm. β-naphtol-β-monosulfosaures Natron unter Bildung eines bordeauxrothen Farbstoffes ein. Oder diese Tetrazoverbindung lässt man auf 25 Kilogrm. Naphtionsäure einwirken und fügt dann eine Lösung von 25 Kilogrm. α-naphtol-α-sulfosaurem Natron hinzu. Es entsteht ein violetter Farbstoff.

Azofarbstoffe aus α-Naphtylamindisulfosäure. Nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 42 440) liefert die Diazoverbindung der in Pat. 41 957 (S. 708) mit III bezeichneten α-Naphtylamindisulfosäure mit Naphtolen oder Naphtolsulfosäuren brauchbare Azofarbstoffe. Unter diesen sind indessen nur die mittels der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure, R-Salz und α- sowie β-Naphtylamin zu gewinnenden einer technischen Verwerthung fähig, da der Farbstoff mit β-Naphtol nicht vollständig, diejenigen mit β-Naphtol-α-monosulfosäure und G-Salz durch Kochsalz aber überhaupt nicht ausfällbar sind. Zur Herstellung

des Farbstoffs aus α-Naphtylamindisulfosäure III und der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfosäure löst man 100 Kilogrm. Natronsalz der neuen Säure III in 600 Liter Wasser, versetzt mit 140 Kilogrm. Salzsäure, kühlt mit Eis auf 10° ab und lässt dann langsam 21 Kilogrm. in Wasser gelöstes salpetrigsaures Natron zulaufen, wodurch die früher beschriebene gelb gefärbte, kleisterartige Diazoverbindung entsteht. Nach mehrstündigem Umrühren lässt man diese zu einer Auflösung von 72 Kilogrm. β-naphtol-β-monosulfosaurem Natron fliessen, wobei die Lösung durch Soda alkalisch gehalten wird. Man erhält einen schleimigen Farbbrei, aus welchem sich der entstandene Azofarbstoff durch Kochsalz ausfällen lässt. Der in heissem Wasser leicht lösliche Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade rein blaustichig scharlach. — Zur Herstellung des Farbstoffs aus α-Naphtylamindisulfosäure III und R-Salz lässt man die, wie beschrieben dargestellte Diazoverbindung der neuen Säure III langsam zu einer durch Soda alkalisch gehaltenen Auflösung von 100 Kilogrm. R-Salz fliessen. Der entstandene Farbstoff scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz vollständig ab und wird in üblicher Weise fertig gemacht. Er färbt Wolle im sauren Bade schön blauroth. — Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III und α-Naphtylamin. Man setzt zu der aus 100 Kilogrm. α-naphtylamindisulfosaurem Natron bereiteten Diazoverbindung eine Auflösung von 41 Kilogrm. α-Naphtylamin in 34 Kilogrm. Salzsäure und etwa 500 Liter Wasser, gibt dann eine zur Umsetzung der freien Salzsäure genügende Menge essigsaures Natron zu und lässt 2 Tage lang stehen. Der entstandene Azofarbstoff scheidet sich vollständig ab und wird durch Abfiltriren gewonnen. In heissem Wasser ist er leicht löslich und färbt Wolle im sauren Bade schön rothbraun. — Farbstoff aus α-Naphtylamindisulfosäure III und β-Naphtylamin. Man verfährt wie oben. Der Farbstoff färbt Wolle im sauren Bade gelbbraun.

Darstellung wasserlöslicher Induline. Schmilzt man nach Dahl & Cp. (D.R.P. Nr. 45 803) gleiche Theile p-Phenylendiamin und α-Amidonaphtalinazobenzol, -toluol oder α-Amidoazonaphtalin unter Zusatz von etwas Benzoësäure zusammen, so findet bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 185° unter heftigem Aufschäumen und Entweichen von Anilin, Toluidin oder Naphtylamin und Ammoniak die Bildung violett färbender Verbindungen statt, deren salzsaure Salze in Wasser leicht löslich sind. Der Verlauf der Reaction ist im wesentlichen derselbe wie bei Einwirkung der Diamine des Benzols auf Amidoazoverbindungen desselben (vgl. Pat. Nr. 36 899). Der Farbstoff, welcher durch Einwirkung des p-Phenylendiamins auf α-Amidoazonaphtalin entsteht, färbt blaustichig, die aus α-Amidonaphtalinazobenzol bezw. -toluol zu erhaltenden färben rothstichig violett. — Die Darstellungsweise aller drei Farbstoffe ist die gleiche. 50 Kilogrm. α-Amidoazonaphtalin werden mit 50 Kilogrm. p-Phenylendiamin und 5 Kilogrm. Benzoësäure in einem gusseisernen Schmelzkessel zusammengeschmolzen und sehr stark um-

47*

gerührt. Bei etwa 150° beginnt Ammoniak zu entweichen und die Masse zu steigen; man steigert die Temperatur auf 185°, hält 2 bis 3 Stunden lang darauf und schöpft die Schmelze nachher aus. — Zur Entfernung des Naphtylamins kocht man die Schmelze entweder unter oftmaliger Erneuerung des Wassers aus, oder man löst sie direkt im gleichen Gewicht Salzsäure, filtrirt, setzt zur heissen Lösung die zur Ausfällung des Farbstoffes nöthige Menge Kochsalz und trennt den Farbstoff mittels einer Filterpresse von der Flüssigkeit. Der auf diese Art erhaltene indulinartige Farbstoff löst sich in Wasser leicht auf und färbt tannirte Baumwolle kräftig blauviolett.

Wasserlösliche Induline erhält man nach Dahl & Cp. (D. R. P. Nr. 43 088) mit p-Phenylendiamin, weniger gut mit m-Phenylendiamin. Es werden z. B. 60 Kilogrm. p-Phenylendiamin, 40 Kilogrm. Azophenin und 8 Kilogrm. Benzoësäure oder anstatt dieser 20 Kilogrm. salzsaures p-Phenylendiamin etwa $^3/_4$ Stunden lang auf 180° erhitzt; alsdann wird die ganze dünnflüssige Schmelze abgelassen, mit 80 Kilogrm. Salzsäure gelöst und die Lösung filtrirt. Durch Zusatz von Kochsalz fällt der Farbstoff aus, der in üblicher Weise gewonnen wird, während man durch Eindampfen des Filtrates das überschüssige p-Phenylendiamin wieder erhält. Oder 60 Kilogrm. p-Phenylendiamin, 40 Kilogrm. Azoparatolin und 8 Kilogrm. Benzoësäure werden genau auf dieselbe Weise behandelt. Der hierbei entstehende Farbstoff färbt etwas rothstichiger blau. Erhitzt man die Mischungen, anstatt auf 180°, 3 Stunden lang auf 140 bis 150°, so entstehen, wie schon oben bemerkt, rothstichiger blau färbende wasserlösliche Induline. — Erwärmt man ferner (D. R. P. Nr. 44 406) ein Gemenge von salzsaurem p-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin und Nitrobenzol unter Zusatz eines Sauerstoffüberträgers, z. B. Eisenchlorür, auf etwa 190°, so findet unter Wasser- und Ammoniakabspaltung die Bildung eines blauen Farbstoffes statt, welcher tannirte Baumwolle viel grünstichiger blau färbt, als die in den Patenten Nr. 36 899 und 39 763 beschriebenen Stoffe. — Das salzsaure p-Phenylendiamin kann mit Erfolg durch salzsaures Anilin, salzsaures Toluidin oder salzsaures m-Phenylendiamin, das Nitrobenzol durch andere Nitroverbindungen, z. B. Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitranilin u. s. f. ersetzt werden, wobei bemerkt werden muss, dass die Nitroverbindung auf die Tönung des zu erzielenden Farbstoffes ohne wesentlichen Einfluss ist. — Ein Gemenge von 35 Kilogrm. salzsaurem p-Phenylendiamin, 100 Kilogrm. p-Phenylendiamin, 25 Kilogrm. Nitrobenzol und 2 Kilogrm. Eisenchlorür wird in einem gusseisernen Rührkessel auf etwa 170° erwärmt, worauf die Temperatur von selbst auf 190 bis 195° steigt. Zeigt das Fallen des Thermometers das Ende der Reaction an, so heizt man und erhält dadurch noch etwa 4 Stunden lang auf 190°. Hierauf wird die fertige Schmelze in Wasser gegossen, mit Salzsäure aufgelöst, abfiltrirt und die Farbbase durch Soda aus dem Filtrat gefällt. Nachdem die Base gut ausgewaschen worden ist, löst man sie in Salzsäure, titrirt ab und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. — Anstatt des 35 Kilogrm. salzsauren

p-Phenylendiamins kann man eben so viel salzsaures m-Phenylendiamin oder 50 Kilogrm. salzsaures Anilin in Anwendung bringen. Die entstandenen Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich, färben tannirte Baumwolle kräftig indigblau und werden unter dem Einfluss oxydirender Mittel geschwärzt; unter sich zeigen sie keine erheblichen Unterschiede, doch erhält man mittels salzsauren Toluidins einen etwas rothstichiger färbenden Farbstoff, als mittels der salzsauren Phenylendiamine oder des salzsauren Anilins.

Darstellung von Naphtylendiaminen. Nach Ewer & Pick (D. R. P. Nr. 45 788) lassen sich sämmtliche Dioxynaphtaline durch Erhitzen mit Ammoniak bez. Ammoniak entbindenden Mitteln leichter als die Monooxyabkömmlinge des Naphtalins in die entsprechenden Amidoabkömmlinge überführen. Alle so entstehenden Naphtylendiamine sind technisch wichtig, da aus denselben Azofarbstoffe erzeugt werden können, welche ungebeizte Baumwolle direkt anfärben. Die neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den bekannten Benzidinabkömmlingen durch ihre Unempfindlichkeit gegen Säuren. — Es wurden Naphtylendiamine dargestellt: 1. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bez. aus der entsprechenden Naptholsulfosäure; — 2. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bez. aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure; — 3. aus dem Dioxynaphtalin, entstanden aus der α-β-Naphtalindisulfosäure bez. der entsprechenden Naphtolsulfosäure (Pat. Nr. 45 229). — Zur Gewinnung dieser Naphtylendiamine werden die entsprechenden Dioxynaphtaline mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen in Druckgefässen auf 150 bis 300° erhitzt. Nach einigen Stunden findet sich beim Oeffnen das entstandene Naphtylendiamin auskrystallisirt vor. Die salzsauren Salze der drei neuen Naphtylendiamine sind in Wasser leicht löslich und lassen sich durch Behandeln mit Salpetersäure leicht in Tetrazoverbindungen überführen. — Das der α-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin schmilzt bei 161°. Das der β-Naphtalindisulfosäure entsprechende β_1-β_2-Naphtylendiamin schmilzt bei 216 bis 218°. Das der α-β-Naphtalindisulfosäure entsprechende Naphtylendiamin erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht. — Besonders leicht sind die isomeren 3 Naphtylendiamine durch die aus den Tetrazoverbindungen derselben entstehenden Azofarbstoffe zu unterscheiden. Durchweg erhält man durch Kupplung der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches bezüglich der Stellung der Amidogruppen der β-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bez. der β-Naphtolsulfosäure von Schäffer entspricht, mit Phenolen und Aminen die blauesten bez. die rothesten Töne. Es ist diesem Naphtylendiamin die Constitution $C_{10}H_6 <^{NH_2(\beta_1)}_{NH_2(\beta_3)}$ zuzuschreiben. — Bezüglich der Töne der erzielten Azofarbstoffe folgt diesem in der Farbenscale das bekannte α_1-α_2-Naphtylendiamin (De Aguiar, Ber. 3 S. 27; Zinin, Ann. 85 S. 328, Pat. Nr. 45 549). Die aus diesem entstehenden Azo-

farbstoffe sind bereits wesentlich violetter bez. gelber als die aus dem Vorgenannten erhaltenen. Noch violettere bez. gelbere Töne erzielt man durch Kupplung der Tetrazoverbindung desjenigen Naphtylendiamins, welches der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz bez. der β-Naphtolsulfosäure des Pat. Nr. 42 112 entspricht. — Dasselbe ist als β_1-β_4-Naphtylendiamin zu bezeichnen. — Diejenigen Azofarbstoffe, welche aus dem α-β-Naphtylendiamin, entsprechend dem α-β-Dioxynaphtalin des Pat. Nr. 45 229, entstehen, unterscheiden sich sehr wesentlich durch den ihnen fast durchweg eigenthümlichen braunen Ton. Aus den anderen bereits früher bekannten Naphtylendiaminen lassen sich entweder überhaupt keine Tetrazoverbindungen erhalten, oder die entsprechenden Azofarbstoffe besitzen nicht das Vermögen, direkt die Baumwolle anzufärben.

Azofarbstoffe. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 42 021) lassen sich aus der in der Patentschrift 39 925 (J. 1887. 735) gekennzeichneten β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl Farbstoffe erhalten, welche ebenso wie die Produkte des Pat. Nr. 28 753 u. 35 615 ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade direkt roth färben, sich aber vor den entsprechenden Produkten der bisher bekannten β-Naphtylaminsulfosäure durch die Schönheit ihrer Farbe auszeichnen. Der aus Tetrazodiphenyl gewonnene Farbstoff unterscheidet sich insbesondere von dem mit der sogen. Brönner'schen β-Naphtylamin-β-Monosulfosäure erhaltenen isomeren Farbstoff dadurch, dass er in Wasser löslich ist. — 50 Kilogrm. Benzidinsulfat oder die äquivalente Menge eines anderen Benzidinsalzes werden in Wasser fein vertheilt, mit 50 Kilogrm. Salzsäure von 21° B. versetzt und mit Hülfe einer wässerigen Lösung von 24,7 Kilogrm. Natriumnitrit diazotirt. Es bildet sich Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man darauf langsam zu 79 Kilogrm. in Wasser fein vertheilte β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure laufen, stumpft die freie mineralische Säure durch Hinzufügen von essigsaurem Natron, Ammoniak oder Soda ab und erhält dann nach kurzem Stehen oder Anwärmen einen rothen Niederschlag, der durch Neutralisiren mit Natronlauge oder Soda in sein Natronsalz übergeführt wird. Beim Erkalten fällt der Farbstoff quantitativ als rothes Pulver aus. Er färbt Baumwolle im Seifenbade feurig gelblich roth. — Ersetzt man das Benzidinsulfat durch die äquivalente Menge Tolidinsulfat oder irgend ein anderes Tolidinsalz, verfährt aber im übrigen genau so, dann erhält man einen Farbstoff, der Baumwolle im Seifenbade direkt prachtvoll bläulich roth färbt. Einen noch blaueren rothen Farbstoff von Saffraninnüance erhält man bei Ersatz von Tolidin durch die äquivalente Menge Diamidodiphenoläther. Das Verfahren zur Herstellung dieses Farbstoffes lehnt sich vollkommen an das in der Patentschrift 38 802 (J. 1887. 751) beschriebene Verfahren an.

Alkylirte Azofarbstoffe erhalten dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 42 771), wenn sie die durch Einwirkung der Tetrazoverbindungen oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren auf Naphtylamine

oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren entstehenden Farbstoffe in neutraler oder alkalischer Lösung mit Alkylchloriden, -Bromiden oder -Jodiden in offenen oder geschlossenen Gefässen behandeln. Durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure bildet sich ein sehr klarer gelbrother Farbstoff, der im Handel den Namen δ-Purpurin (G) führt. Werden nun 50 Kilogrm. dieses Farbstoffes in Wasser gelöst und mit 20 Kilogrm. Natronlauge von 30 Proc. und 10 Kilogrm. Chlormethyl so lange in geschlossenen Gefässen auf 100 bis 110° erhitzt, bis alles Chlormethyl verschwunden ist, so bildet sich ein Farbstoff, der in seiner Eigenschaft vollkommen demjenigen Produkt gleich ist, das entsteht, wenn Tetrazodiphenyl auf Methyl-β-Naphtylamin-δ-Monosulfosäure einwirkt, sich in Wasser leichter als δ-Purpurin (G) löst, aber bedeutend blauer als dieses färbt. — Mit dem Namen Benzopurpurin 1B wird ein Farbstoff bezeichnet, der bei der Einwirkung von Tetrazoditolyl auf β-Naphtylamin-β-Monosulfosäure (Pat. Nr. 35 615) gebildet wird. Werden 50 Kilogrm. dieses Farbstoffes in wässeriger Lösung mit 20 Kilogrm. Natronlauge von 30 Proc. und 19 Kilogrm. Bromäthyl erhitzt, so bildet sich ein bedeutend blaueres Produkt, welches in seiner Eigenschaft vollkommen dem Farbstoff aus Tetrazoditolyl und Aethyl-β-Naphtylamin-β-Monosulfosäure (Pat. Nr. 41 761), Rosazurin G genannt, gleich ist. — Wendet man an Stelle des Benzopurpurins 1B das δ-Purpurin 5B an, so bildet sich ein noch blauerer Farbstoff, der identisch ist mit dem aus Tolidin und alkylirter δ-Säure entstehenden Rosazurin B.

Blaurothe Azofarbstoffe. Nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 43 169) erhält man einen schönen rothen Farbstoff, der blauer ist wie der entsprechende im Handel unter dem Namen Deltapurpurin (G) aus Benzidin und β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure gebildete Farbstoff, bei Ersatz des einen Moleküls der δ-Säure durch ihr methylirtes Derivat. 100 Kilogrm. schwefelsaures Benzidin werden mit 100 Kilogrm. Salzsäure von 21° B. und 50 Kilogrm. Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Das so gebildete Tetrazodiphenylchlorid lässt man in eine kalte wässerige Lösung von 45 Kilogrm. methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosaurem Natron und 100 Kilogrm. essigsaurem Natron einlaufen. Es bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag, der jenes wichtige Zwischenprodukt darstellt, das mit Phenolen, Aminen und deren Sulfo- oder Carbonsäuren eine grosse Zahl sehr werthvoller direkter Azofarbstoffe liefert. Erwärmt man dasselbe z. B. mit 40 Kilogrm. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, neutralisirt dann mit Alkali, so bildet sich jenes obengeschilderte Produkt. — Ersetzt man im obigen Beispiel das Benzidin durch Tolidin, so erhält man einen noch blaueren rothen Farbstoff, der bei Verwendung von Aethyl- statt Methyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure keinen Nüancen-, wohl aber einen Löslichkeitsunterschied zeigt. — Wird an Stelle von β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure freies Naphtylamin angewendet und auf dieses jenes Zwischenprodukt mit der methylirten oder äthylirten β-Naphtylaminsulfosäure einwirken gelassen, so bilden sich zwei gelbere Farbstoffe, welche jedoch zur Baumwolle

eine grössere Verwandtschaft als diese zeigen. — Ein blauvioletter Farbstoff entsteht, wenn man das durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure in derselben Weise wie oben gebildete Zwischenprodukt in eine bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron einlaufen lässt. — Wendet man an Stelle von Diamidodiphenoläthern Benzidin oder Tolidin an, so erhält man Zwischenprodukte, welche mit α-Naphtolsulfosäure rothviolette Farbstoffe liefern. — Wird Tetrazoditolylchlorid, am besten in essigsaurer Lösung mit α-Naphtylaminmonosulfosäure zusammengebracht, so bildet sich, wie bekannt, ein Zwischenprodukt, welches durch das Pat. Nr. 39 096 geschützt worden ist. Durch weitere Einwirkung desselben auf alkylirte β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure entsteht dann ein prachtvoller blaurother Farbstoff, der sich durch seine grössere Verwandtschaft zur Baumwolle von den Farbstoffen des Haupt-Patentes sehr vortheilhaft auszeichnet. Auch hier lässt sich wieder an Stelle von Tolidin Benzidin oder Diamidodiphenoläther unter Erzielung eines Nüancenunterschiedes verwenden.

Nach ferneren Angaben derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 43 204) wird eine Diamidodiphenoläther enthaltende kalte wässerige Lösung, deren Gehalt durch Titration mit Natriumnitrit bestimmt worden ist, unter Anwendung von überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit in der Kälte diazotirt. Die so gebildete, in Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung lässt man darauf langsam unter gutem Rühren zu einer wässerigen Lösung von Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure laufen, der so viel essigsaures Natron zugesetzt wird, dass alle mineralische Säure gebunden ist. — Zu 10 Kilogrm. verbrauchtem Natriumnitrit sind 11 Kilogrm. Nitrit entsprechend Aethyl-β-naphtylamin-δ-monosulfosäure erforderlich. Man erhitzt nun zum Kochen, neutralisirt den sich als braunschwarzes Pulver ausscheidenden Niederschlag der Farbstoffsäure mit Alkali, salzt aus, filtrirt ab, trocknet und erhält ein braunschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit tiefblaurother Farbe löst, ungebeizte Baumwolle sehr klar röthlich violett färbt und sich dadurch sehr wesentlich von dem entsprechenden Farbstoff der β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure unterscheidet. — Einen klaren blaurothen Farbstoff erhält man bei der Einwirkung von Tetrazostilben auf Methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosäure. 50 Kilogrm. salzsaures Diamidostilben, sei dasselbe nun durch Reduction des von Strakosch (Ber. 6 S. 328) beschriebenen p-Dinitrostilbens oder des durch Kochen von p-Nitrotoluol mit Alkali gebildeten rothen, amorphen Körpers erhalten, werden in 2000 Liter Wasser gelöst, mit 50 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. versetzt und durch Einfliessenlassen einer Lösung von 25 Kilogrm. Natriumnitrit in Tetrazostilben übergeführt. Die so gebildete kalte Lösung lässt man darauf zu einer wässerigen Lösung von methyl-β-naphtylamin-β-monosulfosaurem Natron laufen, welche nach Versuch etwa 26 Kilogrm. Nitrit verbraucht, stumpft die freie mineralische Säure durch Salze organischer Säuren, z. B. durch essigsaures Natron ab und erwärmt zum Kochen.

Es bildet sich dann der Farbstoff. Man neutralisirt mit Alkali, salzt aus und trocknet. Wendet man an Stelle des Diamidostilbens dessen Disulfosäure an, so erhält man einen ebenfalls blaurothen, in Wasser jedoch leichter löslichen Farbstoff.

Blauer Azofarbstoff. Nach Angabe derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 44 650) erzeugt ähnlich wie die β-Naphtol-δ-monosulfosäure (Ber. 20. 1426) auch die Naphtolsulfosäure, welche aus der von Armstrong durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphtalin erhaltenen Naphtalindisulfosäure durch Schmelzen mit Alkali entsteht, mit Tetrazodiphenoläthern brauchbare blaue Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und dem unter dem Namen Benzoazurin (Pat. Nr. 38 802) in den Handel gebrachten blauen Farbstoff sehr ähnlich sind. — Auch lässt sich durch Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenoläther auf 1 Mol. dieser Armstrong'schen α-Naphtolsulfosäure ein Zwischenprodukt erhalten, welches, wie die im Patent Nr. 40 247 beschriebenen Produkte bei seiner weiteren Einwirkung auf Phenole, Amine und deren Sulfosäuren, eine Reihe neuer Farbstoffe erzeugt, welche ebenfalls ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben. Das Verfahren zur Herstellung dieser Produkte ist dem im Hauptpatent Nr. 38 802 (J. 1887. 751) beschriebenen gleich. Eine das Salz eines Diamidodiphenoläthers enthaltende wässerige Lösung von bestimmtem Gehalt wird z. B. mit Salzsäure und Natriumnitrit in bekannter Weise diazotirt und die so erhaltene Tetrazodiphenolätherlösung darauf langsam in eine kalte, bis zum Schluss durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von naphtolsulfosaurem Natron einlaufen gelassen. Letztere wird erhalten durch Verschmelzen von Armstrong's Naphtalindisulfosäure mit Alkali, unter Vermeidung des durch Pat. Nr. 41 934 geschützten Verfahrens. Der blaue Farbstoff scheidet sich als Niederschlag aus. — Sind zum Diazotiren 10 Kilgrm. Natriumnitrit verbraucht worden, so sind 36 Kilogrm. naphtolmonosulfosaures Natron zur Farbstoffbildung erforderlich. Wendet man jedoch nur 18 Kilogrm. naphtolmonosulfosaures Natron und an Stelle von Soda essigsaures Natron an, so bildet sich nach einigem Stehen in der Kälte ein schwarzer Niederschlag, der jenes oben erwähnte Zwischenprodukt darstellt, welches an sich noch kein Farbstoff ist, jedoch bei seiner weiteren Einwirkung auf Phenole, Amine oder deren Sulfosäuren eine Reihe verschiedener Farbstoffe bildet.

Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 44 797) berichten in Ergänzung von Pat. Nr. 31 658 (J. 1885. 539), dass bei Einwirkung von 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder 1 Mol. Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Mol. Salicylsäure ein Zwischenprodukt entsteht, welches noch eine freie Diazogruppe enthält und daher befähigt ist, sich mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen zu verbin-

den [1]). — Zur Darstellung dieser Verbindungen lässt man eine Lösung von salzsaurem Tetrazodiphenyl aus 18,4 Kilogrm. Benzidin bez. von salzsaurem Tetrazoditolyl aus 21,4 Kilogrm. Tolidin auf eine alkalische Lösung von 13,8 Kilogrm. Salicylsäure in etwa 500 Liter Wasser einlaufen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Zwischenprodukt in Form eines rothbraunen Niederschlages ab. Letzterer dient direkt zur Darstellung der Azofarbstoffe, indem man ihn in die alkalische Lösung der Naphtylaminsulfosäuren, Phenole oder Phenolsulfosäuren einträgt. Bei der Anwendung von Phenylendiamin geschieht jedoch die Kupplung in saurer Lösung. Zur Darstellung der Farbstoffe kommen auf 18,4 Kilogrm. Benzidin und 13,8 Kilogrm. Salicylsäure zur Anwendung:

10,8	Kilogrm.	m-Phenylendiamin,
24,5	„	α-naphtylaminsulfosaures Natron,
24,5	„	β-naphtylaminsulfosaures Natron,
9,4	„	Phenol,
11,0	„	Resorcin,
24,6	„	α-naphtolsulfosaures Natron,
24,6	„	β-naphtolsulfosaures Natron (Bayer),
24,6	„	β-naphtolsulfosaures Natron (Schäffer),
34,8	„	β-naphtoldisulfosaures Natron (R.-Salz),
34,8	„	β-naphtoldisulfosaures Natron (G.-Salz).

Die weitere Verarbeitung der erhaltenen Azofarbstoffe geschieht in der Weise, dass man das Reactionsprodukt zunächst etwa 12 Stunden stehen lässt, dann zum Kochen erhitzt und schliesslich den Farbstoff mit Kochsalz abscheidet, abfiltrirt, presst und trocknet. — Die Farbstoffe färben Baumwolle im Seifenbad direkt, und zwar der aus m-Phenylendiamin braun, α-Naphtylaminsulfosäure gelbroth, β-Naphtylaminsulfosäure rothgelb, Phenol gelb, Resorcin gelbroth, α-Naphtolmonosulfosäure bläulich roth, β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) gelbroth, β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer) bräunlich roth, β-Naphtoldisulfosäure R. braunroth, β-Naphtoldisulfosäure G. braungelb.

Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Einwirkung von Tetrazoverbindungen des Diphenyls oder Ditolyls auf die Oxytoluylsäure. Es hat sich nach ferneren Mittheilungen derselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 44 906) gezeigt, dass zur Herstellung solcher lichtbeständigen gelben Azofarbstoffe nicht allein die Oxybenzoësäuren befähigt sind, sondern dass mit dem gleichen Erfolg auch deren Homologen angewendet werden können. So wird z. B. ein sehr lichtechtes röthliches Gelb erhalten, wenn im Pat. Nr. 31 658 an Stelle der Salicylsäure m-Oxytoluylsäure (m-Cresotinsäure), d. i. diejenige Säure, welche man in der Literatur als Orthooxyparatoluylsäure (1. 2. 4.) bezeichnet, gesetzt wird. — Zur Darstellung des Farbstoffes aus Benzidin- und m-Cresolcarbonsäure werden 10 Kilogrm. schwefelsaures Benzidin in 150 Liter Wasser fein vertheilt, 20 Kilogrm. Salzsäure von 21° B. zugesetzt und mit 2,5 Kilogrm. salpeter-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 580.

saurem Natron diazotirt. Die entstandene Tetrazodiphenyllösung wird in eine Lösung von 8 bis 10 Kilogrm. m-Oxytoluylsäure in 40 Kilogrm. Natronhydrat und 250 Liter Wasser einlaufen gelassen. Es entsteht ein dicker Brei, welcher abfiltrirt, neutral gewaschen und getrocknet wird. Ersetzt man in diesem Beispiel das Benzidin durch die äquivalente Menge Tolidin, so entstehen röthere, aber leichter lösliche Farbstoffe.

Azofarbstoffe aus Chrysoidin. Während die im Handel unter dem Namen Chrysoidine bekannten Farbstoffe sich mit den Diazoverbindungen der Amide und deren Sulfosäuren zu gelben bis gelbrothen Farbstoffen verbinden, welche Baumwolle nur unter Verbindung von Tannin und Brechweinstein, Wolle jedoch nur im sauren Bade färben (D. R. P. Nr. 22714; J. 1883. 559), haben dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 44954) gefunden, dass bei Einwirkung von Tetrazoverbindungen der Paradiamine auf diese Chrysoidine ebenfalls gelbe bis gelbrothe Produkte entstehen, welche jedoch Baumwolle ohne Beize, Wolle im alkalisch neutralen oder sauren Bade färben. Technisch brauchbare Resultate sind bis jetzt erzielt worden mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins des Diamidostilbens und des Paraphenylendiamins und deren Sulfosäuren. — Während diese Farbstoffe aus den Tetrazoverbindungen der freien Basen im Wasser unlöslich sind, aber durch Sulfuriren wasserlöslich gemacht werden, erzielt man bei Anwendung der Sulfo- oder Carbonsäuren dieser Diamine direkt im Wasser lösliche Farbstoffe. Es werden z. B. 10 Kilogrm. des aus Diazobenzolchlorid und Metaphenylendiamin entstandenen Chrysoidins in Wasser gelöst und mit einer aus 9 Kilogrm. Benzidinsulfat in bekannter Weise erhaltenen Tetrazodiphenyllösung versetzt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron scheidet sich nun ein in Wasser unlöslicher rothbrauner Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, getrocknet und durch Eintragen des absolut trockenen Produktes in rauchender Schwefelsäure sulfurirt und dadurch wasserlöslich gemacht wird. (Vgl. J. 1887. 756 u. 764.)

Diazoverbindungen untersuchte P. Griess[1]).

Azofarbstoffe aus Diamidotolan. Aus dem Paranitrotolan von Elbs und Bauer (J. pr. Ch. 34. 343) wird nach Kalle u. Co. (D. R. P. Nr. 45371) durch Reduction ein Paradiamidotolan (Siedp. 236°) erhalten, welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser glatt in ein Diamidodesoxybenzoin (Siedep. 145°) übergeht. — Die Tetrazoverbindung des Diamidotolans kann mit zwei gleichen oder verschiedenen Molecülen einer Amidosulfosäure, Oxysulfosäure oder Oxycarbonsäure zu Azofarbstoffen gekuppelt werden, welche ungebeizte Baumwolle färben. 1 Mol. dieser Sulfosäuren oder Carbonsäuren lässt sich auch durch 1 Mol. eines Amins oder Phenols ersetzen. — Es werden z. B. 15 Kilogrm. Diamidotolansulfat

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 978 u. 1559.

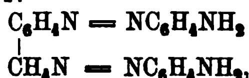
in 400 Liter Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlen mit 6 Kilogrm. Schwefelsäure mit 66° B. und 6,7 Kilogrm. Nitrit versetzt. Die gebildete Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 24,5 Kilogrm. naphtionsaurem Natron in 200 Liter Wasser fliessen und fügt 6 Kilogrm. krystallisirtes essigsaures Natron hinzu. Nach längerem Stehen wird dann die Farbstoffsäure abfiltrirt, mit Soda aufgenommen und die klare Lösung mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle roth in der Tönung des Benzopurpurins 4 B. Diesem Beispiel entsprechend, werden Farbstoffe hergestellt aus 15 Kilogrm. Diamidotolansulfat mit je:

			Tönung des Farbstoffes auf Baumwolle:
24,5	Kilogrm.	β-naphtylamin-β-sulfosaurem Natron . . .	roth,
24,5	„	β-naphtylamin-δ-sulfosaurem Natron . . .	roth,
24,5	„	β-naphtylamin-γ-sulfosaurem Natron . . .	roth,
24,5	„	β-naphtylamin-α-sulfosaurem Natron . . .	röthlichgelb,
24,5	„	naphtalidinsulfosaurem Natron	roth,
24,6	„	α-naphtolmonosulfos. Natron aus Naphtionsäure	blauroth,
24,6	„	Bayer'schem β-naphtolmonosulfos. Natron .	rothviolett,
34,8	„	β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) . .	röthlichblau,
16,0	„	salicylsaurem Natron	gelb.

Zur Herstellung eines gemischten Azofarbstoffes gibt man die aus 15 Kilogrm. Diamidotolansulfat erhaltene Tetrazoverbindung zu einer Lösung von 11,9 Kilogrm. naphtionsaurem Natron und 9,9 Kilogrm. essigsaurem Natron in 100 Liter Wasser. Es entsteht dadurch ein schwer lösliches Zwischenprodukt, welches in eine Lösung von 8,2 Kilogrm. salicylsaurem Natron in 200 Liter Wasser und 20 Kilogrm. Soda eingetragen wird. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle gelbroth. — In gleicher Weise werden Farbstoffe hergestellt aus 15 Kilogrm. Diamidotolansulfat mit je:

			Tönung des Farbstoffes auf Baumwolle:
12	Kilogrm.	naphtionsaurem Natron u. 7,9 Kilogrm. α-Naphtol	roth,
12	„	naphtionsaurem Natron u. 7,9 Kilogrm. β-Naphtol	roth,
12	„	naphtionsaurem Natron u. 12,7 Kilogrm. Bayer-schem β-naphtolmonosulfosaurem Natron . .	bläulichroth,
12	„	naphtionsaurem Natron u. 12,7 Kilogrm. α-naphtolmonosulfosaurem Natron	blauroth,
8,8	„	salzsaurem α-Naphtylamin und 12,7 Kilogrm. Bayer'schem β-naphtolmonosulfos. Natron .	blauroth,
12,7	„	α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 Kilogrm. salzsaurem β-Naphtylamin	blauroth,
12,7	„	α-naphtolmonosulfosaurem Natron und 8,8 Kilogrm. salzsaurem α-Naphtylamin	blauroth.

Azofarbstoffe. Nach E. Kegel (D. R. P. Nr. 42 227) erhält man durch Einwirkung von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf Tetrazodiphenyl (analog der Bildung des Amidoazobenzols) das Diamidodibenzolazodiphenyl:



$$C_6H_4N = NC_6H_4NH_2$$
$$CH_4N = NC_6H_4NH_2,$$

dessen salzsaures Salz stahlblaue Nädelchen bildet. — Nimmt man statt Anilin dessen Homologen: Toluidin, Xylidine und Cumidine, so erhält man in gleicher Weise die Homologen des Diamidobenzolazodiphenyls. — Durch Anwendung eines Gemisches obiger Basen, z. B. Anilin und Toluidin u. dgl., erhält man auch gemischte Verbindungen. Diese so erhaltenen Diamidoazobasen lassen sich durch Einwirkung von Salpetrigsäure in ihre Tetrazoverbindungen überführen, welche, mit Resorcin in alkalischer oder neutraler Lösung gekuppelt, scharlachrothe Farbstoffe von um so blauerem Tone geben, je höher der Kohlenstoffgehalt der Basen ist. Die entstehenden Farbstoffe sind unlöslich in Wasser, Säuren und kohlensauren Alkalien, lösen sich aber in freiem Alkali leicht auf und färben Baumwolle im alkalischen Bade wasch- und seifenecht roth. — Statt Resorcin kann auch Orcin verwendet werden. Wenn man die aus der Kuppelung von Tetrazodiphenyl mit Anilin, Toluidin, Xylidin und Cumidin erhaltenen Diamidoazoverbindungen von neuem diazotirt und zuerst mit 1 Mol. Naphtionsäure zu einer intermediären Verbindung kuppelt und diese dann mit 1 Mol. Resorcin oder Orcin weiter verbindet, so gelangt man zu gemischten Verbindungen. Das aus 28 Kilogrm. schwefelsaurem Benzidin als Paste erhaltene Diamidodibenzolazodiphenyl wird z. B. mit 300 Liter Wasser und 50 Kilogrm. concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung verrührt und allmählich mit so viel gelöstem Natriumnitrit versetzt, bis eine Spur freier Salpetrigsäure nachweisbar ist. Hat man zur völligen Diazotirung 14 Kilogrm. Natriumnitrit verbraucht, so lässt man die Lösung der Tetrazoverbindung in eine kalte Lösung von 22 Kilogrm. Resorcin oder 28 Kilogrm. Orcin in 200 Liter Wasser und 25 Kilogrm. Soda einlaufen. Der Farbstoff scheidet sich als rothbrauner, feiner Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und direkt als Paste verwendet oder ungelöst mit Kalk gereinigt und behutsam getrocknet werden kann. Die gemischten Farbstoffe stellt man in folgender Weise dar: z. B. das Tetrazodibenzolazodiphenyl, wie oben erhalten, lässt man in eine Lösung von 31,8 Kilogrm. krystallisirtem Natriumnaphtionat und 46 Kilogrm. Natriumacetat in 150 Liter Wasser einlaufen; dann fügt man eine Lösung von 11 Kilogrm. Resorcin oder 14 Kilogrm. Orcin in 100 Liter Wasser zu, lässt 1 Tag stehen oder erwärmt einige Stunden auf 30 bis 50°, oder neutralisirt mit Soda. Der gebildete Farbstoff wird dann abfiltrirt, gewaschen und erforderlichenfalls gereinigt und getrocknet.

Azofarbstoffe. Nimmt man nach Angabe der Leipziger Anilinfabrik Beyer u. Kegel (D. R. P. Nr. 43486) statt des im vorigen Pat. Nr. 42227 verwendeten Benzidinsulfates eine äquivalente Menge Tolidinsulfat, so erhält man auf entsprechende Weise eine Reihe von ähnlichen Farbstoffen, welche in der Tönung etwas blauer sind als die entsprechenden Benzidinfarbstoffe. — Das aus 31 Kilogrm. Tolidinsulfat als Paste erhaltene Diamidodibenzolazoditolyl wird z. B. mit 300 Liter Wasser und 50 Kilogrm. concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung verrührt und allmählig mit so viel Natriumnitrit versetzt, bis ein geringer Ueber-

schuss von Salpetrigsäure nachweisbar ist. Hat man zur völligen Diazotirung 14 Kilogrm. Natriumnitrit verbraucht, so lässt man die filtrirte Tetrazolösung in eine kalte Lösung von 22 Kilogrm. Resorcin in 200 Liter Wasser und 25 Kilogrm. Soda einlaufen; der Farbstoff scheidet sich als brauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und als Paste zum Färben verwendet wird. — Die gemischten Farbstoffe erhält man nach folgendem Beispiel: Das wie oben erhaltene Tetrazodibenzolazoditolyl lässt man in eine Lösung von 31,8 Kilogrm. krystallisirtem Natriumnaphtionat und 46 Kilogrm. Natriumacetat in 100 Liter Wasser einlaufen. Nach einstündigem Rühren fügt man 11 Kilogrm. Resorcin, in 100 Liter Wasser gelöst, hinzu und lässt einen Tag stehen oder erwärmt einige Stunden auf 30 bis 50°, oder neutralisirt mit Soda; der gebildete Farbstoff wird abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und als Paste verwendet, oder getrocknet als in heissem Wasser leicht lösliches Natriumsalz zum Färben verwendet.

Azofarbstoffe aus der Tetrazoverbindung der Metamidodiphensäure. Nach Angabe derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 44 089) lässt sich der nach Pat. 41 819 erhaltene congorothähnliche Farbstoff weiter diazotiren und die Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser in den Farbstoff der α-Naphtol-α-monosulfosäure umwandeln, im Sinne des Pat. Nr. 28 820. Man erhält einen blaurothen, auf Wolle im sauren Bade anziehenden Farbstoff. Der aus 10 Kilogrm. Metadiamidodiphensäure und Naphtionsäure erhaltene Farbstoff wird z. B. in Wasser gelöst, durch Eiszusatz auf 5° gekühlt und mit 16,5 Kilogrm. Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene Farbstoffsäure wird leicht durch eine Lösung von 5,2 Kilogrm. Nitrit diazotirt. Nach 5- bis 6stündigem Stehen wird aufgekocht, ammoniakalisch gemacht und ausgesalzen.

Nach einem ferneren Zusatzpatent Nr. 44 161 werden 10 Kilogrm. Metadiamidodiphensäure diazotirt und in eine Lösung von 8,2 Kilogrm. Resorcin und 20 Kilogrm. Soda in 100 Liter Wasser einlaufen gelassen. Es entsteht eine schwarz dunkelrothe Lösung, aus welcher sich der Farbstoff durch Aussalzen abscheiden lässt.

Von derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 44 881) wird die Amidoazoverbindung, aus 10 Kilogrm. Benzidin und Anilinsalz erhalten, noch feucht mit 250 Liter Wasser und 30 Kilogrm. Salzsäure angerührt. Man kühlt ab, setzt 7,6 Kilogrm. Nitrit hinzu und lässt 12 Stunden stehen. Die so erhaltene neue Tetrazoverbindung lässt man in eine wässerige Lösung von einem der folgenden Verbindungen einlaufen: a) 26,6 Kilogrm. naphtionsaures Natron oder b) 38,8 Kilogrm. R-Salz, c) 26,7 Kilogrm. α- oder β-naphtolmonosulfosaures Natron. — Man erhält unter a) einen rothen, b) einen blauen, c) einen violetten Farbstoff. Alle drei färben Baumwolle im alkalischen Bade. — Werden an Stelle des Tetrazodiphenyls äquivalente Mengen von Tetrazoditolyl gesetzt, während im übrigen die in dem vorhergehenden Beispiele angegebenen Darstellungsbedingungen innegehalten werden, so entstehen ähnliche Farbstoffe. — Die in Vorstehendem beschriebenen, den α- und β-Naphtylamin-

monosulfosäurerest enthaltenden Farbstoffe werden in Wasser gelöst, mit Eis auf 0° abgekühlt, diazotirt und nach 12stündigem Stehen aufgekocht. Die weitere Verarbeitung ist die gleiche wie früher.

Rothe Azofarbstoffe. Nach Angabe der Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel und O. Hoffmann (D.R.P. Nr. 43 644) bildet sich Diamidotriphenylmethan leicht durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd, 2 Mol. Anilin und concentrirter Salzsäure. Die Homologen aus den Toluidinen, Xylidinen und Cumidinen lassen sich in gleicher Weise leicht erhalten. Zu gemischten Homologen des Triphenylmethans gelangt man, wenn man die aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Aminbase entstehenden Benzylidenverbindungen mit 1 Mol. des Chlorhydrats einer anderen Base erhitzt. Die Tetrazoverbindungen dieser Basen vereinigen sich mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure R in alkalischer oder neutraler Lösung zu rothen Azofarbstoffen, welche Wolle langsam und gleichmässig anfärben und auf Baumwolle mittels Beizen fixirt werden können. — Es werden z. B. 27,5 Kilogrm. Diamidotriphenylmethan in 300 Liter Wasser unter Zusatz von 55 Kilogrm. concentrirter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 14 Kilogrm. Natriumnitrit in 60 Liter Wasser gelöst. Die klare Lösung der Tetrazoverbindung lässt man in eine Lösung von 70 Kilogrm. β-naphtoldisulfosaurem Natrium in 700 Liter Wasser und 25 Kilogrm. Soda einlaufen. Der sofort entstehende Farbstoff wird ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Er färbt etwas blauer als Ponceau R. — Die Farbstoffe aus den homologen Tetrazoabkömmlingen werden auf ganz gleiche Weise dargestellt, indem man statt 27,5 Kilogrm. Diamidotriphenylmethan die äquivalente Menge der betreffenden Base verwendet; die daraus erhaltenen Farbstoffe sind im Allgemeinen von um so blauerem Tone, je höher der Kohlenstoffgehalt der betreffenden Base ist.

Alkalibeständige Azofarbstoffe. Nach A. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 42 466) leiden gewisse Farbstoffverbindungen von Tetrazosulfosäuren mit Phenolen unter dem Mangel, dass die damit gefärbte Faser, besonders die Baumwolle, beim Seifen bezw. bei Behandlung mit schwachen Alkalien einen Farbenumschlag zeigt, z. B. der Farbstoff aus Tetrazostilbendisulfosäure mit Phenol bezw. Kresol (Pat. Nr. 38 735). In gleicher Weise zeigt das gelbfärbende Condensationsprodukt, welches aus Paranitrotoluolsulfosäure durch Behandeln mit alkalischer Lauge entsteht und durch Reduction in Diamidostilbendisulfosäure übergeht (Pat. Nr. 38 735), bei seiner Ausfärbung auf Baumwolle, mit Seife oder schwachen Alkalien behandelt, die Umwandlung der gelben Farbe in Roth. Diese Eigenschaft der genannten Farbstoffe beruht, soweit sie aus Phenolen erhalten werden, auf deren Fähigkeit, basische Salze zu bilden. Diese Salze erzeugen sich beim Behandeln der gefärbten Baumwolle mit Seife oder Alkalien auf der Faser selbst. Indem man nun die Phenolbestandtheile solcher Farbstoffe alkylirt, gelangt man zu neuen Farbstoffen, welche nunmehr genügend echt für die Anwendung in der Färberei und Druckerei sind. — Bei dem aufgeführten Condensations-

produkt gelangt man zum gleich guten Resultat, indem man dasselbe einer Behandlung mit Chlor, Brom oder Salpetersäure unterwirft. — Als Beispiele für das neue Verfahren dienen die folgenden Vorschriften: 1. 6,2 Kilogrm. des aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol erhaltenen Farbstoffes werden mit 2,5 Kilogrm. 30proc. Lauge, 3 Kilogrm. Benzylchlorid und 10 Liter Sprit mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wird der Spiritus abdestillirt und unveränderter Phenolfarbstoff mit heissem alkalischen Wasser entfernt. Auf dem Filter bleibt der gebildete, gegen Seife und Alkali unempfindliche benzylirte Farbstoff. — 2. 6 Kilogrm. des Farbstoffes aus Tetrazostilbendisulfosäure und Phenol werden mit 30 Liter Wasser, 2,5 Kilogrm. Lauge von 30 Proc. und 6 Kilogrm. Bromäthyl im eisernen Druckkessel 8 Stunden auf 70 bis 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Oeffnen des Autoclaven filtrirt man den äthylirten Farbstoff ab und befreit ihn vom unveränderten Phenolfarbstoff durch Waschen mit alkalischem verdünnten Salzwasser. — Das Aethyliren lässt sich auch mittels äthylschwefelsauren Natrons in spirituöser Lösung bei 140 bis 150° bewirken. Die Isolirung des äthylirten Farbstoffes ist im übrigen ganz analog. — 3. 10 Kilogrm. des aus Paranitrotoluolsulfosäure mittels Natronlauge gewonnenen rothen Condensationsproduktes werden mit 100 Liter Wasser und 9 Kilogrm. Salpetersäure von 40° B. mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man macht hierauf alkalisch und salzt den nitrirten Farbstoff aus. — 4. 10 Kilogrm. des unter 3 erwähnten Condensationsproduktes werden in etwa 100 Liter Wasser fein vertheilt und mit einer Lösung von etwa 5 Kilogrm. Brom in etwa 15 Kilogrm. Lauge von 30 Proc. Natron versetzt. Hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert, bis Bromgeruch auftritt. Man lässt die Reaction in der Kälte sich vollenden, was durch Proben mit Sodalösung auf mit dem Reactionsprodukt gefärbter Baumwolle erkannt werden kann, neutralisirt mit Soda und salzt den erhaltenen Farbstoff aus. — 5. 10 Kilogrm. des unter 3 erwähnten Condensationsproduktes werden in etwa 100 Liter Wasser fein vertheilt und mit etwa 9 Kilogrm. festem käuflichen Chlorkalk versetzt. Man fügt dann etwa 17 Kilogrm. Salzsäure von 21° B. zu, bis saure Reaction eintritt, lässt zur Vollendung der Reaction längere Zeit in der Kälte stehen, neutralisirt mit Soda, filtrirt und salzt den gebildeten Farbstoff aus.

Nitrosirte Resorcinazofarbstoffe bespricht St. v. Kostanecki[1]).

Azofarbstoffe der Oxychinoline wurden von J. Malhêus[2]) erhalten durch Kupplung von Diazochloriden und Ortho- und Paraoxychinolin. Sie wurden in der Weise dargestellt, dass man das betreffende Diazochlorid zu der alkalischen Lösung der Oxyverbindung zugab. Die gebildeten Farbstoffe scheiden sich aus der neutralen Lösung sehr rasch als dicke breiartige Massen ab, welche am besten durch Aufstreichen auf

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3109.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1642.

Thonteller getrocknet wurden, worauf sie sich dann leicht pulverisiren liessen.

Constitution gemischter Azoverbindungen. Versuche von V. Meyer[1]) ergeben, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf substituirbare aliphatische Verbindungen die Reaction in verschiedenem Sinne verlaufen kann, und dass in jedem einzelnen Falle zu ermitteln ist, welches die Constitution der stickstoffhaltigen Gruppe sei. So bleibt z. B. die Frage, ob die „Tartrazine" Azokörper oder Hydrazide sind, noch eine offene. Während bei den normalen aromatischen Azofarbstoffen offenbar die Azogruppe — N:N — vorhanden ist, welche wir in den Benzolazoabkömmlingen der Nitroäthane wieder finden, tritt bei der Bildung von Benzolazoabkömmlingen des Acetessigäthers und seiner Homologen und — höchst wahrscheinlich — auch bei denen des Malonsäureäthers ein Bindungswechsel in dem Sinne ein, dass Hydrazide gebildet werden.

Das Verfahren zur Darstellung gelber und brauner Farbstoffe von R. Nietzki (D. R. P. Nr. 44170) beruht darauf, dass die nitrirten Diazoverbindungen sich mit gewissen Oxycarbonsäuren zu Azofarbstoffen kuppeln, welche nach Art der Alizarinfarbstoffe auf metallische Beizen anfärben. Die dazu geeigneten Oxycarbonsäuren sind vorzüglich die Salicylsäure und die α-Oxynaphtoësäure. — Es werden z. B. 10 Kilogrm. Metanitranilin in 40 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. und 150 Liter Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5,4 Kilogrm. Natriumnitrit, gelöst in der nöthigen Menge Wasser, zugefügt. Nach einigem Stehen lässt man diese Flüssigkeit in eine Lösung von 10 Kilogrm. Salicylsäure und 25 Kilogrm. calcinirter Soda in etwa 150 Liter Wasser einlaufen. Der zum grössten Theil sich ausscheidende Farbstoff wird durch Kochsalz völlig ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht. Das Metanitranilin kann durch die gleiche Menge Paranitranilin, sowie durch die Aequivalente (11 Kilogrm.) der isomeren Nitrotoluidine oder 11,8 Kilogrm. Nitroxylidin ersetzt werden. — Die erwähnten Nitroverbindungen erzeugen mit Salicylsäure gelbe bis orangegelbe, mit α-Oxynaphtoësäure tiefbraune Farbstoffe. Da letztere für die technische Verwendung zu schwer löslich sind, bedient man sich zur Kuppelung mit α-Oxynaphtoësäure zweckmässig der von Nietzki und Benckiser (Ber. 18. 294) beschriebenen Orthonitranilinsulfosäure. — Oder 5 Kilogrm. orthonitranilinsulfosaures Kalium werden in 50 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 10 Kilogrm. Salzsäure und 1,5 Kilogrm. Natriumnitrit die Diazoverbindung hergestellt. Die Flüssigkeit lässt man in eine Lösung von 3,5 Kilogrm. α-Oxynaphtoësäure und 7 Kilogrm. calcinirter Soda in 50 Liter Wasser einlaufen und fällt den entstehenden Farbstoff mit Kochsalz.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 11 u. 536.

Disazoverbindungen wurden von R. Nietzki und J. Diesterweg[1]) untersucht.

Azoxylole, Diamidodixylyle und die sich von letzteren ableitenden Farbstoffe untersuchte E. Nölting und Th. Stricker[2]). Die folgenden ungebeizte Baumwolle direkt anfärbenden Farbstoffe werden aus nebenstehenden Basen erhalten durch Diazotirung und Verbindung mit:

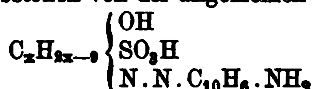
	Naphtionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	α-Naphtol-α-sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	β-Naphtoldisulfonsäure R, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$
Benzidin. (NH_2, NH_2)	Roth, gelbstichig Congo. Böttiger. D. R. P. Nr. 28 753.	Blauviolett. Verein Chemischer Fabriken. D. R. P. Nr. 26 012 vom 27. Febr. 1883 (Witt).	Blauviolett. Schultz, diese Ber. XVII, S. 462. Nölting, Bull. Soc. Ind. de Mulhouse LV, S. 144.
Tolidin aus Orthonitrotoluol. (NH_2, CH_3, CH_3, NH_2)	Roth, blaustichig Benzopurpurin. Farbfabriken, vorm. F. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 35 341.	Blauviolett, weniger blaustichig als das vorherige, Azoblau. Farbfabriken, vorm. F. Bayer & Co. D. R. P. Nr. 35 341.	—
Tolidin aus Metanitrotoluol. (NH_2, CH_3, CH_3, NH_2)	Roth, gelbstichig, zieht ziemlich schlecht.	Bordeaux-Roth, zieht gut.	Roth, blaustichig, zieht ziemlich gut.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2143.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3138.

	Naphtionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	α-Naphtol-α-sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	β-Naphtoldisulfonsäure R, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$
Tolidin aus Paranitrotoluol. CH_3, NH_2 NH_2, CH_3	**Roth, gelbstichig, zieht schlecht.**	**Roth, blaustichig, zieht schlecht.**	**Roth, blaustichig, zieht sehr schlecht.**
Diamidodixylyl aus v-Nitroorthoxylol 1, 2, 3. NH_2, CH_3, CH_3 CH_3, CH_3, NH_2	**Orangeroth, zieht ziemlich gut.**	**Roth, blaustichig, zieht gut.**	**Roth, blaustichig, zieht ziemlich schlecht.**
Diamidodixylyl aus as-Nitroorthoxylol 1, 2, 4, wahrscheinlich: CH_3, CH_3, NH_2 NH_2, C_3H, CH_3	**Roth, goldstichig, zieht nicht gut.**	**Roth, blaustichig, jedoch weniger als das vorherige (aus v-Nitroorthoxylol), zieht ziemlich schlecht.**	**Roth, blaustichig, jedoch weniger als das vorherige, zieht schlecht.**
Diamidodixylyl aus a-Nitrometaxylol 1, 3, 4. CH_3, CH_3, NH_2 NH_2, CH_3, CH_3	**Roth, gelbstichig, zieht ziemlich schlecht.**	**Orange-Roth, zieht ziemlich gut.**	**Roth, zieht ziemlich schlecht.**

	Naphtionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	α-Naphtol-α-sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	β-Naphtoldisulfonsäure R, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$
Diamidodixylyl aus s-Nitrometaxylol 1, 3, 5. NH_2 CH_3— —CH_3 CH_3— —CH_3 NH_2	Roth, gelbstichig, zieht ziemlich gut.	Roth, gelbstichig, jedoch weniger als das vorherige (aus a-Nitrometaxylol), zieht ziemlich gut.	Roth, zieht ziemlich schlecht.
Diamidodixylyl aus Nitroparaxylol 1, 4, 2. NH_2 —CH_3 CH_3— CH_3— —CH_3 NH_2	Roth, sehr blaustichig, zieht schlecht.	Violett, zieht nicht gut.	Violett, zieht ziemlich schlecht.
Diamidostilben. NH_2 CH ‖ CH NH_2	Roth. D. R. P. Nr. 39 756. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation.	Blau, D. R. P. Nr. 39 756, zieht gut.	Blau, D. R. P. Nr. 39 756.
Dimethyldiamidostilben aus a-Nitroorthoxylol 1, 2, 4. NH_2 —CH_3 CH ‖ CH —CH_3 NH_2.	—	Violett, etwas röthlicher, zieht gut.	—

Disazofarbstoffe und Tetrazofarbstoffe. Nach K. Oehler (D. R. P. Nr. 45 994) werden die Diazoverbindungen der Sulfosäuren der Amidophenole und Amidokresole mit α-Naphtylamin unter Bildung von Disazofarbstoffen von der allgemeinen Formel



$$C_xH_{2x-9}\begin{cases}OH\\SO_3H\\N.N.C_{10}H_6.NH_2\end{cases}$$

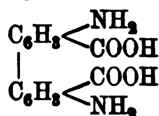
vereinigt, diese Farbstoffe, nochmals diazotirt und liefern dann durch Kupplung (Combination) mit α- und β-Naphtolsulfosäuren die neuen Tetrazofarbstoffe. Sämmtliche Farbstoffe dieser Klasse sollen sich durch grosse Lichtechtheit auszeichnen. — A. Farbstoffe aus Amidophenolsulfosäuren. Zur Darstellung des Farbstoffes aus Amido-p-phenolsulfosäure, α-Naphtylamin und R-Salz (Pat. Nr. 3229) wird eine mit 7 Kilogrm. Natriumnitrit versetzte wässerige Lösung von 21,5 Kilogrm. amido-p-phenolsulfosaurem Natron bei gewöhnlicher Temperatur langsam in überschüssige Salzsäure eingegossen. Nach vollendeter Bildung der Diazoverbindung gibt man zu der erhaltenen gelblich braunen Flüssigkeit eine Lösung von 20 Kilogrm. salzsaurem α-Naphtylamin. Die anfangs klare Mischung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung der Farbstoffsäure $C_6H_3(OH)(SO_3H)N.N.C_{10}H_6(NH_2)$. Bei gewöhnlicher Temperatur und in stark verdünnter Lösung vollzieht sich die Kupplung langsam und nimmt einige Tage in Anspruch; durch Erwärmen der Reactionsmasse auf 40 bis 50° wird die Bildung des Zwischenproduktes beschleunigt. Sobald eine filtrirte Probe nach einigem Stehen oder bei gelindem Erwärmen keine Ausscheidung mehr liefert, wird der tief dunkelgrün gefärbte krystallinische Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit braunoranger Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, löst, abfiltrirt und mit Wasser, worin er unlöslich ist, ausgewaschen; darauf wird er noch feucht in 10 Kilogrm. (17proc.) Ammoniak gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 7 Kilogrm. Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis auf 0° gehaltene Salzsäure. Die zunächst sich ausscheidenden schwärzlichen Flocken des Zwischenproduktes verändern mit der langsam fortschreitenden Diazotirung nach und nach ihre Farbe und erscheinen schliesslich rein braun. Sobald dieses geschehen ist, trägt man die Diazoverbindung in eine stets alkalisch gehaltene, mit Eis gekühlte Lösung von 38 Kilogrm. R-Salz ein. Der Farbstoff bildet sich rasch und scheidet sich als schwarzer Niederschlag ab. Er wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Zur Reinigung kann man ihn aus Wasser umlösen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit blauer Farbe gelöst. Wolle wird durch den Farbstoff je nach der Stärke der Färbung violett bis violettschwarz gefärbt. — Zur Darstellung der Farbstoffe aus Amido-p-phenolsulfosäure, α-Naphtylamin und Schäffer'scher β-Naphtolsulfosäure bez. α-Naphtolsulfosäure. (Es ist unter dieser Bezeichnung die Säure gemeint, welche nach Neville & Winther aus Naphtionsäure entsteht.) Verfährt man genau so, abgesehen davon, dass man schliesslich an Stelle von 38 Kilogrm.

R-Salz 28 Kilogrm. Schäffer'sches β-naphtolsulfosaures Natron bez. ebenso viel α-naphtolsulfosaures Natron verwendet. Der erste dieser beiden Farbstoffe bildet ein bronzeglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit violetter Farbe löst; in dieser Lösung bewirkt Ammoniak einen Farbenumschlag ins Blauviolette. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff grün. Der zweite Farbstoff ist dem ersten in seinen Reactionen sehr ähnlich. — B. Farbstoffe aus Amido-o-kresolsulfosäuren. Wenn o-Kresol in der Wärme sulfurirt wird, so entsteht nach Hantke (Ber. 1877 S. 3209) die o-Kresol-p-sulfosäure. Aus dieser Säure kann man mit Hülfe des Kolbe'schen Verfahrens der Nitrirung von p-Phenolsulfosäure (Beilstein, 2. Aufl., Bd. 2, S. 540) eine Nitro-o-kresol-p-sulfosäure darstellen, deren Kaliumsalz in dunkel fleischfarbenen, zu Warzen vereinigten, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Reductionsmittel, wie z. B. Eisen und Salzsäure oder Schwefelnatrium, führen die Nitrosulfosäure in eine Amidosulfosäure über, welche aus Wasser, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, in derben Nadeln krystallisirt. Eisenchlorid färbt eine verdünnte wässerige Lösung derselben auf kurze Zeit violettroth. — Zur Darstellung des erforderlichen Zwischenproduktes, des Amido-o-kresol-p-sulfosäure-azo-α-naptylamins, verfährt man, wie es im ersten Beispiel für die Gewinnung des Amido-p-phenolsulfosäure-azo-α-naphtylamins angegeben wurde; als Ersatz für 21,5 Kilogrm. amido-p-phenolsulfosaures Natron kommen 23 Kilogrm. amidokresolsulfosaures Natron zur Verwendung. Das Zwischenprodukt bildet dunkelgrüne Krystalle, welche sich in Ammoniak mit bräunlich gelbrother, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. — Zur Diazotirung des Zwischenproduktes löst man 36 Kilogrm. desselben in 10 Kilogrm. (10proc.) Ammoniak und 1000 Kilogrm. Wasser, versetzt die Flüssigkeit mit 7 Kilogrm. Natriumnitrit und giesst das Ganze in mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure (21 Kilogrm. Salzsäure von 22,5° B. und 500 Kilogrm. Wasser). Nach etwa 4 Stunden hat sich die Diazotirung vollzogen und man kann die Schlussbindung ausführen. Dazu gebraucht man von Schäffer'schem β-naphtolsulfosaurem Natron 28 Kilogrm., von α-naphtolsulfosaurem Natron ebenso viel und von R-Salz 38 Kilogrm. — C. Farbstoffe aus der Amido-p-kresolsulfosäure erhält man in derselben Weise wie bei den Farbstoffen aus o-Kresolsulfosäure, es finden dabei auch ganz dieselben Naphtolsulfosäuren Anwendung. Die beim Nitriren von p-Kresolsulfosäure entstehende Nitrosulfosäure (wahrscheinlich schon von Armstrong u. Field, Ber. 6 S. 974, erhalten) liefert ein in Wasser schwer lösliches Kalisalz, welches in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt. Die Amido-p-kresolsulfosäure bildet farblose, derbe Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird in verdünnter wässeriger Lösung durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt. — Ihre Diazoverbindung ist in Wasser leichter löslich als die Säure selbst. Das Zwischenprodukt erscheint in Form kleiner, dunkelgrüner Krystalle, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe lösen; sein Ammoniumsalz krystallisirt in braunen, glän-

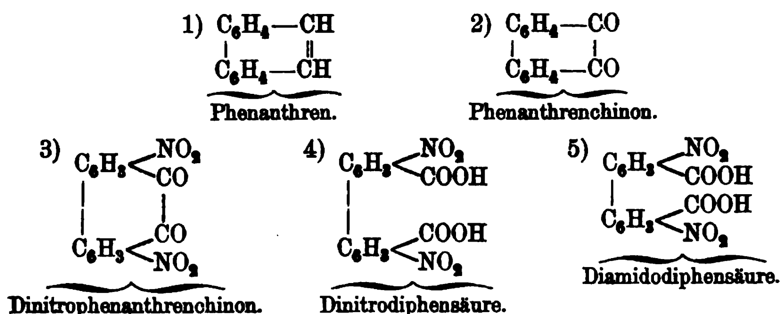
zenden Blättchen. Die Diazoverbindung des Zwischenproduktes ist braunroth gefärbt und gibt mit verdünntem Ammoniak eine grünliche Lösung, welche sich nach kurzer Zeit roth färbt. — Die Eigenschaften der in B. und C. aufgeführten Farbstoffe sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Eigenschaften	Farbstoffe aus Amido-o-kresol-p-sulfosäure und			Farbstoffe aus Amido-p-kresol-p-sulfosäure und		
	Schäffer-sche β-Naphtol-monosulfo-säure	R-Salz	α-Naphtol-sulfosäure von Neville und Winther	Schäffer-sche β-Naphtol-monosulfo-säure	R-Salz	α-Naphtol-sulfosäure von Neville und Winther
Farbe des festen Farbstoffes	Grünlich schwarz mit Metallglanz	Bräunlich violett mit Metallglanz	Bräunlich schwarz mit Metallglanz	Grünlich schwarz mit Metallglanz	Dunkel-braun mit Bronze-glanz	Dunkel-grün mit Metallglanz
Farbe der Lösung desselben	Rothviolett	Blauviolett	Blauviolett	Blauviolett	Ebenso	Violett
Dieselbe nach Zusatz von Ammoniak	Blauviolett	Blau	Rothviolett	Blau	Ebenso	Ebenso
Dieselbe mit Zusatz von Salzsäure	Rothviolett	Blauviolett	Rothviolett	Ausschei-dung dun-kelvioletter Flocken	Aus-scheidung violetter Flocken	Violett
Reaction mit concentrirter Schwefelsäure	Dunkel-grün	Ebenso	Ebenso	Dunkel-grün	Ebenso	Ebenso

Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenylcarbonsäure. Nach L. Paul (D. R. P. Nr. 41819) geht Phenanthren leicht in Benzidinabkömmlinge über. Die hierbei in Betracht kommenden Stoffe sind die α- und β-Abkömmlinge der Metadiamidodiphensäure:



und deren Aether. Die Trennung der α- und β-Abkömmlinge wurde unterlassen. Die Darstellungsweise der Metadiamidodiphensäure ist bekannt (Ann. 196. 1; Ann. 167. 144; Ber. 10. 75; Ann. 193. 133; Ann. 203. 95). Bisher wurde mit Erfolg die von Schultz, Ann. 196. 1, beschriebene Methode angewendet:



Dass die von Griess (Ber. 7. 1509) beschriebene Methode, betreffend die Ueberführung der Metanitrobenzoësäuren in Metadiamidodiphensäure im Sinne der Benzidinbildung aus Nitrobenzol zu gleichem Ziele führt, ist selbstverständlich. — Die auf diese oder andere Weise erhaltene Metadiamidodiphensäure kann nach bekannten Methoden diazodirt und mit Aminen und Phenolen zu Azofarben gekuppelt werden. Von technischer Wichtigkeit erscheinen folgende Kuppelungen: Aus Tetrazoverbindungen der Metadiamidodiphensäure und deren Methyl- und Aethyläther mit: a) α- und β-Naphtylamin; — b) α- und β-Naphtol entstehen unlösliche Verbindungen, die durch Sulfiren wasserlöslich gemacht werden können; — c) β-Naphtol-α-Monosulfosäure entsteht ein Wolle röthlich-orange färbender Farbstoff; — d) β-Naphtol-β-Monosulfosäure entsteht ebenfalls ein Orange, aber blaustichiger als das vorhergehende; — e) β-Naphtol-γ-Disulfosäure (G-Salz) entsteht ein gelbstichiges Scharlach. Während diese Farbe aus der freien Tetrazodicarbonsäure in alkalischer Lösung sich nicht aussalzen lässt, sondern nur in saurer, fallen die aus den Aethern erzeugten Farbstoffe gewöhnlich schon beim Kuppeln zum grössten Theile aus, vollkommen jedoch durch geringe Mengen Salzwasser. Diese Farbe dient somit zur Erkennung und Charakterisirung der freien Tetrazodicarbonsäure und deren Aether; — f) β-Naphtoldisulfosäure (R-Salz) entsteht ein blaustichiges Scharlach; — g) Naphtionsäure entsteht ein dem Congoroth ähnlicher Farbstoff, nur etwas gelbstichiger, der Baumwolle im alkalischen Bade färbt; — h) β-Naphtylaminsulfosäure entstehen roth-orange Farbstoffe, die ebenfalls Baumwolle im alkalischen Bade färben; — i) α-Naphtol-α-Monosulfosäure entsteht ein dem Carmoisin ähnlicher Farbstoff; — k) α-Naphtol-α-Monosulfosäure und Naphtionsäure entsteht ein Wolle im essigsauren Bade bordeaux, Baumwolle dagegen im alkalischen Bade violett färbender Farbstoff; — l) Diphenylamin und Homologen entsteht ein Baumwolle im alkalischen Bade gelb färbender Farbstoff. Die Kuppelungen mit Naphtol und dessen Sulfosäuren werden in alkalischer Lösung, die mit Naphtylaminsulfosäuren in essigsaurer Lösung vollzogen. — 1. 10 Kilogrm. Metadiamidodiphensäure werden z. B. in 100 Kilogrm. Wasser angerührt und durch Zusatz von 16,5 Kilogrm. Salzsäure (33proc.) gelöst. Darauf lässt man langsam

eine Lösung von 5,2 Kilogrm. Nitrit unter Rühren einlaufen, wobei die Temperatur auf etwa 5° durch Eiszusatz gehalten wird. Nach einigem Stehen lässt man die so erhaltene Tetrazodiphenyldicarbonsäure in eine Lösung von 26 Kilogrm. β-naphtoldisulfosaurem Natron (R-Salz) in 100 Kilogrm. Wasser und 3 Kilogrm. Ammoniak (10proc.) einlaufen. Der so gebildete Farbstoff wird nach einiger Zeit ausgesalzen und etwa unter Zusatz von etwas Natronlauge umgelöst. — 2. 10 Kilogrm. Diamidodiphensäure werden wie oben diazodirt und in eine Lösung von 18,2 Kilogrm. naphtionsaurem Natron und 4 Kilogrm. essigsaurem Natron in 200 Kilogrm. Wasser einlaufen gelassen. Nach 24stündigem Stehen wird die Farbstoffsäure abfiltrirt, von neuem in Wasser angerührt, unter Zusatz von Ammoniak gelöst und ausgesalzen. — 3. 10 Kilogrm. Diamidodiphensäure werden in 10 Kilogrm. Wasser unter Zusatz von 16,5 Kilogrm. Salzsäure gelöst und wie oben angegeben, mit der Maassnahme, dass von aussen gekühlt wird, diazotirt. Nach einigem Stehen scheidet sich die Tetrazoverbindung nahezu vollkommen aus. Dieselbe wird abfiltrirt und in etwas kaltem Spiritus angerührt und danach in einer Lösung von 12,6 Kilogrm. Diphenylamin in der 20fachen Menge Spiritus und der 7fachen Menge Salzsäure langsam eingetragen. Die Reaction ist ziemlich heftig und muss durch Kühlung von aussen dafür gesorgt werden, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Nach 12stündigem Stehen wird die Farbstoffsäure abfiltrirt und durch Kochen mit vielem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, bez. filtrirt und danach ausgesalzen. Der Farbstoff ist nur für Baumwolle zu verwenden, kann aber durch Sulfiren wasserlöslicher und für Wolle brauchbar gemacht werden. — 4. Ersetzt man die in den vorigen Beispielen zur Anwendung gekommenen Metadiamidodiphensäure durch die äquivalente Menge salzsauren Methyl- oder Aethyläthers, so erhält man in der Nüance ähnliche Farben, die sich aber namentlich durch ihre grössere Schwerlöslichkeit, Nichtveränderlichkeit durch Essigsäure und grössere Echtheit, namentlich auf Baumwolle, von den Farben der freien Säure (Beisp. 1. bis 3.) vortheilhaft unterscheiden. — Darstellung der Diamidodiphensäureäther. Um zu den Aethern der Metadiamidodiphensäure zu gelangen, kann man 1. die Säure selbst nach bekannten Methoden ätherificiren, oder 2. so verfahren, dass man den nach den Angaben von Schultz oder sonst einer bekannten Methode erhaltenen Dinitrodiphensäureäther reducirt. Ebenso kann man die Diphensäure nach Hummel (Ann. 193. 133) ätherificiren. Der Aether wird nitrirt und danach wie oben unter 2. reducirt. 1. Feingeriebene Metadiamidodiphensäure oder deren salzsaures Salz werden z. B. in Methylalkohol suspendirt und trockenes salzsaures Gas eingeleitet. Es tritt Lösung ein und Erwärmung. Nach der Sättigung destillirt man den grössten Theil des Methylalkohols ab und giesst die Masse in Wasser. Nach einigem Stehen werden die in Salzsäure unlöslichen Produkte abfiltrirt und ausgewaschen. Dieselben sind auch in Soda und Ammoniak unlöslich und lassen sich nicht diazotiren. Wahrscheinlich sind es Pro-

dukte, welche nicht allein durch Aetherificirung der COOH-Gruppe, sondern durch weiteren Eintritt der CH_3-Gruppe in die NH_2-Gruppe entstanden sind. Das salzsaure Filtrat enthält die salzsauren Salze der Metadiamidodiphensäure und deren Methyläther. Man verdampft die Lösung beinahe zur Trockne und versetzt die concentrirte Lösung mit Ammoniak. Während die Metadiamidodiphensäure als Ammoniaksalz in Lösung bleibt, fällt der Methyläther in Form kleiner Oeltröpfchen aus, die sich nach einigem Stehen zu einer dicken, harzigen Masse zusammenballen. Man giesst die klare Lösung ab und wäscht den Rückstand mit etwas Wasser aus. Derselbe ist leicht in Alkohol und Salzsäure löslich. Auf Zusatz von Aether fällt der Methyläther in Form einer weissen harzigen Masse aus. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch einen Zusatz von Salzsäure gefällt, wobei sich das salzsaure Salz krystallinisch abscheidet.

Darstellung rothvioletter bis schwarzvioletter Azofarbstoffe. Nach A. F. Poirrier, Z. Roussin und D. A. Rosenstiehl (D. R. P. Nr. 42 992) werden 10 Kilogrm. metasulfanilsaures Natron in 200 Liter Wasser und 13 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. gelöst und dieser Lösung alsdann unter Umrühren und Abkühlen eine Lösung von 3,4 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron in 10 Liter Wasser hinzugesetzt. Die erhaltene Flüssigkeit enthält die Diazoverbindung; man vermischt dieselbe mit einer Lösung von 4 Kilogrm. salzsaurem α-Naphtylamin in 250 Liter Wasser. Sobald die Reaction beendet ist, filtrirt man; das gesammelte Produkt wird mit 500 Liter Wasser verrührt und dieser Lösung 13 Kilogrm. Salzsäure und hernach eine Lösung von 3,4 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron in 10 Liter Wasser hinzugesetzt. Die niedergeschlagene Diazoverbindung sammelt man auf dem Filter und schüttet sie darauf in eine Lösung von 5,4 Kilogrm. Metaphenylendiamin in 500 Liter Wasser, wobei man eine hinreichende Menge kohlensauren Natrons zusetzt, damit die Flüssigkeit nach der Reaction schwach alkalisch bleibt. Schliesslich fällt man den Farbstoff durch Kochsalz. — Man verfährt in derselben Weise, wenn man das Metaphenylendiamin durch die äquivalente Menge Metatoluylendiamin oder Resorcin ersetzt. Die vom Resorcin herrührenden Farbstoffe sind rothviolett, alle übrigen schwarzviolett. — Alle diese Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder sauren Bade zu färben und mit den allgemein in der Färberei angewendeten verschiedenen Beizen oder Salzen lebhafter zu werden.

Das Verfahren zur Darstellung von gelben, orangen und rothen Farbstoffen aus Azoxyanilin und Azoxytoluidin von A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl (D. R. P. Nr. 44 045) besteht darin, den betreffenden Stoff in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das erhaltene Produkt der Wirkung der Salpetrigsäure zu unterwerfen und den diazotirten Azoxyabkömmling mit Phenolen, Oxyphenolen u. dgl. zu Farbstoffen zu verbinden. — Es werden z. B.

13,4 Kilogrm. Metanitranilin in 1100 Liter kochenden Wassers gelöst. In diese Lösung schüttet man 144 Kilogrm. Aetznatronlauge von 36° B., erhitzt die Lösung bis zum Sieden und fügt derselben nach und nach 19 Kilogrm. Zinkstaub hinzu. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, welcher das Reductionsprodukt in fast reinem Zustande ist. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser. 10,6 Kilogrm. dieses Reductionsproduktes werden in 25 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. und 600 Liter Wasser gelöst. Man kühlt die Lösung ab und setzt derselben nach und nach eine Lösung von 9,6 Kilogrm. Natriumnitrit in der dreifachen Menge Wasser zu. — Die das diazodirte Azoxyanilin enthaltene Flüssigkeit wird mit 22,5 Kilogrm. α-naphtolsulfosaurem Natron und 10 Kilogrm. Natriumcarbonat in 2000 Liter Wasser gelöst gemischt. Man lässt die Flüssigkeit ruhig stehen und fällt alsdann mit Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich. — Oder die Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 12,2 Kilogrm. Metatoluylendiamin in 1100 Liter Wasser versetzt und dem Gemisch ein Ueberschuss von Natriumcarbonat zugefügt. Man fällt durch Kochsalz. Der gewonnene Farbstoff färbt braun und ist in Wasser wenig löslich. — Ersetzt man die α-Naphtolsulfosäure oder das Metatoluylendiamin durch die entsprechende Menge eines der folgenden Verbindungen, so erhält man auf dieselbe Art Farbstoffe, welche beim Färben die folgenden Töne geben:

β-Naphtolsulfosäure orange, in Wasser leicht löslich;
β-Naphtoldisulfosäure (R Salz) lebhaft roth, in Wasser leicht löslich;
Resorcin lebhaft gelb, in Wasser wenig löslich;
Naphtionsäure orange, in Wasser wenig löslich;
β-Naphtylaminsulfosäure orangegelb, in Wasser hinreichend löslich;
α-Naphtylamin roth, in Wasser unlöslich.

Zur Herstellung von Azoxytoluidins setzt man einer kochenden Lösung von 15,2 Kilogrm. Nitrotoluidin (107° Schmelzp.) in ungefähr 1200 Liter Wasser und 144 Kilogrm. Aetznatronlauge von 36° B. in kleinen Mengen 19 Kilogrm. Zinkstaub hinzu. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, welchen man durch Krystallisation in mit Salzsäure gemischtem Wasser reinigt. 8 Kilogrm. dieses Reductionsproduktes werden in 25 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. gelöst und auf 600 Liter mit Wasser verdünnt. Man setzt dieser Lösung alsdann nach und nach und unter Abkühlen 4,7 Kilogrm. Natriumnitrit, in 15 Liter Wasser gelöst, hinzu. In die Lösung der Diazoverbindung schüttet man 16,3 Kilogrm. α-naphtolsulfosaures Natron, in 2000 Liter Wasser gelöst, und setzt 100 Kilogrm. Natriumcarbonat hinzu. Sobald die Reaction beendet ist, kann der Farbstoff durch Kochsalz leicht ausgefällt werden. Er färbt blauroth und ist in Wasser hinreichend löslich. — Wenn man in gleicher Weise mit den folgenden Verbindungen verfährt, so erhält man Farbstoffe, welche folgende Färbungen geben:

β-Naphtoldisulfosäure (R Salz) roth, leicht löslich in Wasser;
Resorcin gelbbraun, wenig löslich in Wasser;

Naphtionsäure röthlich gelb, wenig löslich in Wasser;
Phenol lebhaft gelb, unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser;
α-Naphtylamin braun.

Azofarbstoffe aus Dinitrobenzil. Nach A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl (D. R. P. Nr. 44 269 u. 45 789) wird die Darstellung von Dinitrobenzil (Ber. 1872 S. 1100) vereinfacht, indem man Benzoïn direkt nach denselben Angaben nitrirt, insofern alsdann die Oxydation und die Nitrirung gleichzeitig vor sich gehen. — 5 Kilogrm. Dinitrobenzil werden mit 50 Liter Wasser und 23 Kilogrm. Natronlauge von 36° B. gemischt, alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam und in kleinen Posten 10 Kilogrm. Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. und lässt 20 bis 30 Minuten lang kochen. Sodann neutralisirt man das Ganze mit 22,6 Kilogrm. kohlensaurem Natron und filtrirt. Der Niederschlag von Zinkcarbonat wird mehrere Male mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeiten werden zusammengegossen und können, nachdem sie concentrirt sind, zur Darstellung des Polyazoabkömmlings dienen. — Um diesen darzustellen, nimmt man von der Lösung des Reductionsproduktes eine Menge, welche 12,1 Kilogrm. der Amidoverbindung entspricht Man setzt derselben 22 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 Kilogrm. einer Lösung von salpetrigsaurem Natron (32proc.) hineinfliessen; man rührt dann während einiger Augenblicke um und lässt 2 bis 3 Stunden reagiren. — Zur Darstellung der Farbstoffe mit α-Naphtol-β-monosulfosäure wird die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit mit 22,5 Kilogrm. α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron vermischt und mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Man lässt die Flüssigkeit während einiger Zeit ruhig stehen und fällt hierauf durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser leicht löslichen Farbstoff. — Die das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 10,8 Kilogrm. Metaphenylendiamin in 1 Kubikmeter Wasser versetzt und dem Gemisch eine hinreichende Menge Natriumcarbonat zugefügt, damit die Lösung nach Vollendung der Reaction schwach alkalisch bleibt. Man fällt durch Kochsalz. Der erhaltene Farbstoff färbt rothbraun. — Ersetzt man die α-Naphtol-α-monosulfosäure oder das Metaphenylendiamin durch die äquivalente Menge einer der folgenden Verbindungen, so gewinnt man analoge Farbstoffe. Diphenylamin gibt einen orangegelben, in Wasser leicht löslichen Farbstoff. — α-Naphtylamin gibt einen rothvioletten, sehr leicht löslichen Farbstoff. — Naphtionsäure gibt einen braunen, löslichen Farbstoff. — β-Naphtol-α-disulfosäure gibt einen violetten, in Wasser sehr leicht löslichen Farbstoff[1]).

Azofarbstoffe wollen A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl (D. R. P. Nr. 44 554) aus dem bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 28.

und dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin herstellen. Das Verfahren besteht darin, das nitrirte Amin in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das Reductionsprodukt der Wirkung der Salpetrigsäure zu unterwerfen und den so erhaltenen Polyazoabkömmling mit Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen, Oxynaphtolen, primären, secundären und tertiären Aminen, Diaminen, sowie Alkyl-, Sulfo- und Carboxylabkömmlingen aller dieser Stoffe zu verbinden. — Man lässt z. B. 300 Liter Wasser mit 15,2 Kilogrm. Nitrotoluidin aufkochen und setzt allmählich 15 Kilogrm. Zinkstaub von 88 Proc. und 100 Kilogrm. Natronlauge von 1,36 spec. Gew. zu. Man erhitzt 8 bis 10 Stunden, lässt abkühlen und filtrirt; der Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man löst 12 Kilogrm. desselben in 25 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. und 600 Liter Wasser. Alsdann setzt man der Lösung nach und nach und unter Abkühlen eine Lösung von 6,9 Kilogrm. Natriumnitrit in 20 Liter Wasser hinzu. — Die Flüssigkeit wird mit 22,5 Kilogrm. α-naphtol-α-monosulfosaurem Natron und 10 Kilogrm. Natriumcarbonat, in 2000 Liter Wasser gelöst, vermischt. Man lässt einige Stunden stehen und fällt durch Kochsalz. Man erhält auf diese Art einen rothen, in Wasser löslichen Farbstoff [1]).

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen mittels Diazoverbindungen des Nitranilins; Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis (D. R. P. Nr. 45 787). In einen gusseisernen, mit Rührwerk versehenen und kühl gehaltenen Apparat trägt man 100 Kilogrm. α-Naphtylamin in Salzform und 325 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 28 bis 30 Proc. Anhydridgehalt ein. Die innige Vermischung und die Sulfonirung müssen bei einer Höchsttemperatur von 25° stattfinden. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Reaction beendet; man lässt das Produkt in Wasser einfliessen, sättigt mit Kalk und verwandelt sodann in das Natronsalz. Die Lösung dieses Natronsalzes dient zur Darstellung der neuen Farbstoffe. — Man stellt in bekannter Weise aus 138 Kilogrm. Nitranilin das Nitrodiazobenzol dar und schüttet diese Diazoverbindung in eine Lösung von 22,3 Kilogrm. aus Witt'scher Naphtionsäure (Ber. 19 S. 578) gebildetem naphtionsauren Natron. Die Reaction findet in schwach saurer Flüssigkeit statt. Nach zwei- bis dreistündigem Umrühren erhält man den Farbstoff, welcher in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, wenig löslich ist. Man sammelt ihn auf dem Filter und trocknet ihn in geeigneter Weise. Die Masse wird mit einer hinreichenden Menge Natriumcarbonat verrührt, um sie zu neutralisiren; das erhaltene Salz wird mittels etwas Seesalz unlöslich gemacht, ausgepresst und getrocknet [2]).

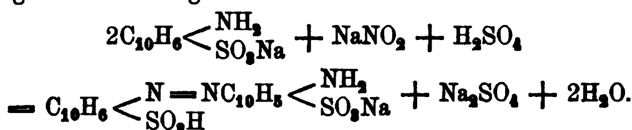
Azofarbstoffe. Nach Schöllkopf Aniline and Chemical Comp. (D. R. P. Nr. 42 304) wird die im Pat. Nr. 40 571 an-

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 531.
2) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 468, 530 u. 582.

geführte Naphtylamindisulfosäure (durch Sulfiren von Naphtylaminsulfosäure S erhalten) mit Diazoverbindungen zusammengeschlossen. Die erhaltenen Amidoazoverbindungen werden diazotirt und mit kochender verdünnter Schwefelsäure in Naphtolverbindungen übergeführt. Den in demselben Patent erwähnten gelben Farbstoff (Brillantgelb) erhält man auch durch Nitriren eines Salzes, der aus Naphtylaminsulfosäure S dargestellten Naphtolmonosulfosäure S. — Es werden z. B. 121 Kilogrm. Xylidin in 300 Kilogrm. Salzsäure von 20° B. und 1000 Kilogrm. Wasser gelöst. Diese Lösung wird auf 4° abgekühlt und 70 Kilogrm. Nitrit (in 4 Th. Wasser gelöst) werden langsam eingetragen. Das gebildete Diazoxylol lässt man in eine Lösung von 350 Kilogrm. Natriumsalz der Naphtylamindisulfosäure (gelöst in Wasser) einlaufen. Nach 24stündigem Stehen werden 150 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und nach Abkühlung auf 4 bis 6° wird mit 70 Kilogrm. Nitrit (in 4 Th. Wasser gelöst) diazotirt. Die fertige Diazoverbindung lässt man in kochendes Wasser einlaufen, welches mit 150 Kilogrm. Schwefelsäure von 50° B. angesäuert ist. Sowie die Diazoverbindung in das kochende Wasser einläuft, bildet sich derselbe rothe Farbstoff, welcher entsteht, wenn die im Pat. Nr. 40 571 beschriebene neue Disulfosäure mit Diazoxylol gekuppelt wird. — Auf dieselbe Weise können verschiedene schöne rothe Farbstoffe erhalten werden, wenn anstatt mit Xylidin mit folgenden Stoffen gekuppelt wird: Anilin, Toluidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Amidoazobenzol und den Sulfosäuren dieser Körper. — Oder 100 Kilogrm. Natronsalz der im Pat. Nr. 40 571 beschriebenen Naphtolmonosulfosäure S werden in 1000 Kilogrm. Wasser gelöst, dann werden 28,5 Kilogrm. Nitrit dazu gegeben und langsam 300 Kilogrm. Schwefelsäure von 66° B. eingetragen; die gebildete Nitrosoverbindung scheidet sich aus. Nach einiger Zeit werden 70 Kilogrm. Salpeter nach und nach dazu gemischt und nach einigen Stunden im Wasserbade erwärmt. Das gebildete Natriumsalz des Brillantgelbs scheidet sich beim Kaltwerden aus.

Rother Azofarbstoff. Nach H. Wichelhaus und C. Krohn (D. R. P. Nr. 42 382) werden 2 Mol. Naphtionsalz mit 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaction beendet. Es entsteht das saure Natriumsalz der Amidoazonaphtalindisulfosäure nach folgender Gleichung:



$$2C_{10}H_6 < {NH_2 \atop SO_3Na} + NaNO_2 + H_2SO_4$$

$$= C_{10}H_6 < {N = NC_{10}H_5 < {NH_2 \atop SO_3Na} \atop SO_3H} + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Man setzt zur Ueberführung in das neutrale Salz die berechnete Menge Soda zu und kann die Lösung dann sofort zum Färben benutzen; auch kann man den Farbstoff in fester Form erhalten durch Aussalzen oder Eindampfen. Das neutrale amidoazonaphtalindisulfosaure Natrium färbt Seide, Wolle und mit Thonerde oder Tannin gebeizte Baum-

Wolle ziegelroth. Die Farbe zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus.

Darstellung violetter Azofarbstoffe. O. N. Witt (D. R. P. Nr. 44171) lässt zu einer abgekühlten, mit überschüssigem, kohlensaurem oder essigsaurem Natrium versetzten Auflösung von 23 Th. einer β-Naphtylaminmonosulfosäure langsam und unter stetem Umrühren die eiskalte Lösung eines Dinitrodiazobenzolsalzes fliessen, welches unmittelbar vorher aus 18,5 Th. Dinitroanilin (1, 2, 4 vom Schmelzpunkt 175 bis 180°) in bekannter Weise bereitet wurde. Der Farbstoff scheidet sich sofort in tiefblauvioletten Flocken aus und kann durch Filtriren, Abpressen, Umlösen und Aussalzen völlig rein erhalten werden. Er färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in tiefvioletten Tönen. Die verschiedensten Sulfosäuren des β-Naphtylamins liefern bei diesem Verfahren Farbstoffe, welche sich weder im Ton, noch in anderen Eigenschaften wesentlich technisch von einander unterscheiden. Am bequemsten ist die Verwendung der leicht zugänglichen sogen. Brönner'schen Säure oder der ihr sehr ähnlichen β-Naphtylamin-δ-sulfosäure. — Aus der von der Meister, Lucius & Brüning'schen β-Naphtoldisulfosäure R sich ableitenden, durch Behandlung mit Ammoniak aus ihr erhaltenen β-Naphtylamindisulfosäure entsteht durch Vereinigung mit Dinitrodiazobenzol ebenfalls ein dunkelvioletter Farbstoff, welcher etwas leichter löslich ist als die aus den genannten Monosulfosäuren erhaltenen.

Reductionsprodukte aus Azofarbstoffen der Naphtalinreihe untersuchte O. N. Witt[1]).

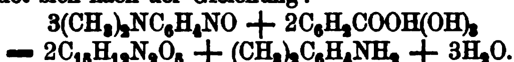
C. *Sonstige organische Farbstoffe.*

Zur Herstellung von Purpurogallin löst S. C. Hooker[2]) 87 Grm. Kaliumferricyanid in 330 Kubikcentim. Wasser auf, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, und fügt sie auf einmal zu 20 Grm. Pyrogallol hinzu, welches ebenfalls in 330 Kubikcentim. Wasser aufgelöst ist. Fast sofort entwickelt sich Gas, die Lösung verliert ihre tiefrothe Farbe und Purpurogallin scheidet sich aus. Nach Verlauf einer halben Stunde ist die Oxydation beendet und das Purpurogallin wird abfiltrirt und getrocknet. Auf diese Weise können etwa 14 Proc. vom angewandten Gewicht des Pyrogallols gewonnen werden. — Fügt man eine Spur von Salpetrigsäure zu Purpurogallin, welches in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst ist, so geht die rothe Farbe der Lösung in ein intensives Violett über. Diese Reaction ist äusserst empfindlich. Mit sehr geringen Mengen der Probe lässt sich dieser Versuch derart ausführen, dass man sie in Schwefelsäure gelöst 1 bis 2 Minuten den aus concentrirter Salpetersäure entweichenden Dämpfen aussetzt. Die violette Farbe verschwindet indessen bald. Fügt

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3468.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 3259.

man Kaliumnitrit zu der Schwefelsäure-Lösung, so entsteht ebenfall dasselbe intensive Violett.

Gallocyanin bildet sich nach R. Nietzki und R. Otto[1]) leicht, wenn man salzsaures Nitrosodimethylanilin mit Gallussäure in alkoholischer oder Eisessiglösung einige Zeit erhitzt. Es zeigte sich, dass bei Anwendung gleicher Moleküle der beiden Stoffe die Gallussäure nicht völlig verbraucht wird. Nebenbei lässt sich in den Mutterlaugen der Reactionsprodukte stets Dimethylparaphenylendiamin nachweisen. Der Farbstoff bildet sich nach der Gleichung:



$$3(CH_3)_2NC_6H_4NO + 2C_6H_2COOH(OH)_3$$
$$= 2C_{15}H_{12}N_2O_5 + (CH_3)_2C_6H_4NH_2 + 3H_2O.$$

Herstellung von Gallussäuremethyläther und eines Farbstoffes aus demselben. Nach Kern und Sandoz in Basel (D. R. P. Nr. 45 786) werden 20 Kilogrm. Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$ in 50 Liter Methylalkohol in einem mit Rückflusskühler verbundenen Apparat heiss aufgelöst, dann wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis keine erhebliche Aufnahme mehr stattfindet. Lässt man nun erkalten und ruhig stehen, so krystallisirt ein Theil des Aethers in schönen, wasserfreien Krystallen aus. Zur Gewinnung der ganzen Menge Aether destillirt man den Methylalkohol ab und trocknet in einer offenen, auf dem Wasserbad erwärmten Schale. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Wasser. Entwässert man die Gallussäure vor dem Lösen in Methylalkohol und leitet nun 3 bis 5 Proc. trockenes Salzsäuregas ein, so tritt die Aetherificirung nach 2 bis 3 Tagen ebenfalls vollständig ein. — Am bequemsten ist folgendes Verfahren: 40 Kilogrm. krystallisirte Gallussäure und 80 Kilogrm. Methylalkohol werden mit 4 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure langsam vermischt und während 8 bis 10 Stunden am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten. Man lässt dann über Nacht stehen, destillirt den Methylalkohol beinahe vollständig ab und vermischt den Rückstand mit 50 Liter kaltem Wasser, filtrirt, wäscht den schön krystallisirten Aether mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 60 bis 80°. — Aus gutem Tannin erhält man, entgegen den Angaben von Ernst und Zwenger (Ann. 159. 27) den Gallussäuremethyläther ebenfalls in guter Ausbeute, wenn man eine methylalkoholische Lösung desselben mit trockenem Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure behandelt. Man verfährt in gleicher Weise wie oben unter Anwendung von 40 Kilogrm. Tannin, 80 Kilogrm. Methylalkohol und 12 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure. — Dieser Methyläther krystallisirt aus Methylalkohol in wasserfreien rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 202°. Er löst sich in heissem Wasser leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 100 bis 110° Krystallwasser verlieren. — Zur Herstellung des Farbstoffes werden 10 Kilogrm. Gallussäuremethyläther, 12 Kilogrm. salzsaures Nitrosodimethylanilin und 80 Kilogrm. Methylalkohol in

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1736.

einem Apparat mit Rückflusskühler unter gutem Rühren 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Der sich bildende Farbstoff scheidet sich schon in der Wärme zum grössten Theil als salzsaures Salz in kleinen, braunen Nadeln krystallinisch aus. Nach dem Erkalten filtrirt man den Alkohol ab, wäscht mit solchem etwas nach und trocknet. Man kann den Farbstoff in Wasser lösen, filtriren und aus dem Filtrat aussalzen. — Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man Aethylalkohol anwendet oder wenn man mit wässeriger Lösung arbeitet. — Der Farbstoff (Prune genannt) unterscheidet sich vortheilhaft von dem nach Patent Nr. 19 580 aus Gallussäure dargestellten durch seine Leichtlöslichkeit selbst in kaltem Wasser, durch seine grosse Verwandtschaft zu den gebräuchlichen Beizen. Da er sehr licht- und waschecht ist, eignet er sich besonders für die Baumwollfärberei.

Die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Farbstoffe bespricht H. W. Vogel[1]).

Zur Bestimmung der Stärke von Farbtönen benutzen E. J. Mills und A. J. Buchanan[2]) ein photochemisches Verfahren. Sie färbten gewogene Zeugstückchen in Bädern von bekannter Stärke bei gleicher Temperatur, indem sie die Menge des Farbstoffes oder der Beize veränderten, vereinigten die Proben darauf nebeneinander auf einer geraden Fläche, bedeckten sie mit Papierstückchen, aus denen gleich grosse runde Ausschnitte entfernt waren und stellten ein photographisches Negativ her. Mit Hülfe von Bromgelatinpapier wurde nun eine grössere Anzahl Positivs hergestellt, wobei man darauf Rücksicht nahm, dass die Entwicklung nur kurze Zeit und unter gleichen Bedingungen vor sich ging. Die Bilder wurden längere Zeit wie gewöhnlich in das Fixirungsbad gebracht und darauf 12 Stunden lang mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurden die sämmtlichen Bilder eines Tones ausgeschnitten und in einem Porzellantiegel verascht. Die Asche wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und wiederum verdampft. Nach abermaligem Lösen wurde die bis zu 20 Kubikcentim. verdünnte Flüssigkeit mit $^1/_{100}$-Normalchlornatrium und Kaliumchromat als Indicator titrirt. Sobald die Farbe des Silberchromats verschwunden war, wurde mit $^1/_{100}$-Normalsilbernitratlösung zurücktitrirt und das Mittel genommen.

Die Wirkung künstlicher Farbstoffe auf den thierischen Organismus untersuchte Th. Weyl[3]). Darnach ist das Naphtolgrün B (von Casella) vom Magen aus unschädlich. Martiusgelb wird von Kaninchen gut ertragen, ist aber giftig für

1) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 34 S. 715.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 309; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 424.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2191.

Hunde. Naphtolgelb S ist unschädlich. Safranine sind giftig, giftige Azofarbstoffe wurden noch nicht beobachtet. Zu den giftigen Nitrofarbstoffen gehört ferner die Pikrinsäure, wie seit langem bekannt. Individuell giftig wirkt offenbar Aurantia, wenn nicht etwa zwei isomere Hexanitrodiphenylamine in den Handel kommen, von denen dasjenige, welches die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin herstellt, für Kaninchen ungiftig ist, während das Basler Präparat auf Menschen äusserst schädlich wirkt.

Die Darstellung von Russ will R. Dreyer (*D. R. P. Nr. 40 909 und 44 871) gleichzeitig zur Dampfentwicklung verwerthen.

Aetherische Oele.

Apiol aus Petersiliensamen untersuchte G. Ciamician und P. Silber[1]), sowie J. Ginsberg[2]), — A. S. F. Petersen[3]) das ätherische Oel von Asarum europaeum.

Cajeputöl ist nach R. Voiry[4]) dem Eucalyptusöl ähnlich. Es dreht in 10 Centim. langer Schicht —2°, Eucalyptusöl aber +4° 24'. Letzteres gibt bei der Destillation Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Butylaldehyd, Valeraldehyd, ein bei 158 bis 160° siedendes, rechtsdrehendes Terpen und 170 bis 175° Eucalyptol ($^2/_3$ des Gesammtöles). Cajeputöl liefert Butter- und Valeraldehyd, linksdrehendes Terpen, Benzaldehyd, und vorwiegend Cajeputol, welches mit Eucalyptol identisch ist.

Eucalyptusöl und andere Terpen untersuchte eingehend O. Wallach[5]).

Ueberführung von Campher bez. Menthon in Borneol bez. Menthol. Nach E. Beckmann (D. R. P. Nr. 42 458) löst man Campher bezw. Menthon oder Pfeffermünzöl in Aether oder einem anderen gegen Natrium indifferenten Lösungsmittel und fügt zu der Lösung Natrium. Alsbald tritt energische Reaction ein. Ist dieselbe beendigt, so giesst man die Lösung von etwa überschüssigem Natrium ab, wäscht dieselbe mit Wasser und bringt sie nach vorherigem Entwässern wieder mit Natrium in der Kälte oder in der Wärme zur Reaction. Die Behandlung wird wiederholt, bis die Reduction vollendet ist. — Der sich hier abspielende chemische Vorgang ist der folgende, wenn man vom Campher ausgeht:

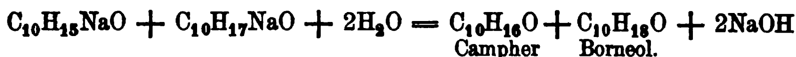


$$\underset{\text{Campher}}{2C_{10}H_{16}O} + Na_2 = \underset{\text{Camphernatrium}}{C_{10}H_{15}NaO} + \underset{\text{Borneolnatrium.}}{C_{10}H_{17}NaO}$$

Durch Wasser werden die entstehenden Natriumverbindungen unter Bildung molecularer Mengen Campher und Borneol zersetzt:

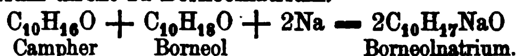
---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 913, 1621 u. 2129.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1192.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1057.
4) Compt. rend. 106 S. 1419 u. 1538.
5) Liebig's Annal. 246 S. 221 u. 265.



$$C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO + 2H_2O = \underset{\text{Campher}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{Borneol.}}{C_{10}H_{18}O} + 2NaOH$$

Behandelt man die Lösung des Gemisches dieser Verbindungen mit der gleichen Menge Natrium, wie oben, so wirkt dieses in der Kälte zunächst nur auf den Campher ein, im Sinne obiger Gleichung. Durch Wiederholung der Zersetzung mit Wasser und Einwirkung von Natrium kann aller Campher schon in der Kälte schnell zu Borneol umgewandelt werden. — Lässt man das Natrium längere Zeit oder in der Wärme auf ein Gemisch von Campher und Borneol einwirken', so entwickelt das Natrium auch aus dem Borneol Wasserstoff und dieser reducirt das Camphernatrium direkt zu Borneolnatrium.



$$\underset{\text{Campher}}{C_{10}H_{16}O} + \underset{\text{Borneol}}{C_{10}H_{18}O} + 2Na = \underset{\text{Borneolnatrium.}}{2C_{10}H_{17}NaO}$$

Werden statt des reinen Camphers bezw. Menthons Mischungen dieser Substanzen mit genügend Borneol bezw. Menthol (für den letzten Fall liegt eine solche Mischung in den natürlichen Pfeffermünzölen vor) verwendet, so gelingt die vollständige Reduction schon bei einmaliger Behandlung mit Natrium.

Von den früheren Verfahren zur Ueberführung des Camphers bezw. Menthons in Borneol bezw. Menthol unterscheidet sich das neue dadurch, dass es ermöglicht, mit Hülfe der theoretischen Menge Natrium unter Anwendung jedes beliebigen, gegen dieses indifferenten Lösungsmittels eine vollkommene Umwandlung zu erzielen.

Von Menthol und anderen Terpen stellt J. W. Brühl[1]) die bekannten Eigenschaften zusammen.

Zur Herstellung von Reten erhitzt die Aktiengesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 43 802) Harzöl mit Schwefel, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist. Aus den Rückständen wird das Reten entweder durch Destillation oder Auslaugung mit Alkohol, Benzin, Petroläther oder anderen zweckentsprechenden Lösungsmitteln gewonnen. Das so gewonnene rohe Reten wird schliesslich durch Umkrystallisiren gereinigt. — Die Bildung des Reten $C_{18}H_{18}$ aus dem Harzöl bezw. dessen Bestandtheil, dem Tetrahydroreten $C_{18}H_{22}$, welches mit dem Harzöl im Wesentlichen gleiche Eigenschaften hat, geht unter Wasserstoffabspaltung durch Vermittelung des Schwefels vor sich. Das Reten nebst seinen Abkömmlingen findet in ähnlicher Weise Verwendung, wie Anthracen, Phenanthren und verwandte Verbindungen.

Zur Prüfung ätherischer Oele verwirft O. Wallach[2]) den Vorschlag von Kremel, die Verseifungszahl festzustellen. Ehe man eine wirklich zuverlässige Prüfung für ätherische Oele ausarbeiten und ein sicheres Urtheil über deren Echtheit fällen kann, sind zwei Vorbedingungen zu erfüllen: 1. müssen die Stoffe, welche in ätherischen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 145 u. 457.
2) Pharm. Ztg. 1888 S. 690.

Oelen vorkommen, hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens wissenschaftlich genau erforscht sein und man muss charakteristische und leicht ausführbare Reactionen zur Verfügung haben, um die einzelnen Bestandtheile sicher nachweisen zu können; 2. muss festgestellt sein, innerhalb welcher Grenzen bei zuverlässig echten Oelen die Menge der einzelnen Bestandtheile je nach Jahrgang und je nach Herkunft schwanken kann. — Bezüglich des ersten Punktes sind in den letzten Jahren in wissenschaftlichen Laboratorien manche Fortschritte gemacht worden. Für den zweiten Punkt werden schliesslich wohl nur die grossen Fabriken ätherischer Oele in der Lage sein, durch jahrelange Beobachtung diejenigen Angaben festzustellen, welche bei Entscheidung der Frage in Betracht kommen, ob ein ätherisches Oel mit Geschick verfälscht ist. (Vgl. J. 1887. 796.)

Literatur.

P. Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige von 1877 bis 1887. (Berlin, Julius Springer.) Preis 24 M.

Der Verf. versucht durch die in den Jahren 1877 bis 1887 ertheilten und angemeldeten deutschen Reichs-Patente die Fortschritte der Theerfarbenfabrikation zu zeigen. Die ertheilten deutschen Patente sind wörtlich abgedruckt, die Patentanmeldungen, welche abgewiesen sind, werden kurz (nach Monit. scientif.), meist nur im Patentanspruch angegeben. Die ausländischen Patente werden ebenfalls im Auszuge gegeben.

K. Heumann: Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Preis 20 M.

R. Nietzki: Chemie der organischen Farbstoffe. (Berlin, Julius Springer.) Preis geb. 7 M.

Vorliegendes Buch ist im Wesentlichen eine Erweiterung der vor fast 3 Jahren von dem Verf. für Ladenburg's Handwörterbuch geschriebenen Abhandlung. Für Jeden, welcher einen raschen Ueberblick über die Chemie der Farbstoffe haben will, ohne sich eingehend mit der technischen Herstellung zu befassen, ist dieses Buch bestens zu empfehlen. F.

F. Reverdin und E. Nölting: Sur la constitution de la naphtaline et ses dérivés. (Mülhausen i. E., Bader & Comp.) Preis 7,50 fr.

Die Verf. besprechen zunächst die verschiedenen Ansichten über die Constitution des Naphtalins unter Anführung der gesammten Literatur und übersichtlicher Zusammenstellung sämmtlicher bis jetzt bekannten Naphtalinverbindungen. An der Hand dieser Erfahrungen und eigenen Forschungen ziehen sie dann entsprechende Schlussfolgerungen. Bei der grossen Wichtigkeit der Naphtalinverbindungen für die Theerfarbenindustrie wird diese ungemein fleissige Arbeit die verdiente Beachtung finden. F.

G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. 2. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.)

Die vorliegende zweite Lieferung des zweiten Bandes bestätigt, dass das Werk das vollständigste und beste auf dem Gebiete der Theerfarbstoffe ist, bez. zu werden verspricht. Wir werden auf dasselbe zurückkommen, sobald es fertig vorliegt. F.

G. Schultz und P. Julius: Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. (Berlin, R. Gärtner's Verlag.) 1888.

Die Verf. geben auf 80 Seiten eine tabellarische Uebersicht von 278 Farbstoffen unter Anführung des Handelsnamens, der wissenschaftlichen Bezeichnung, der empirischen Formel, der Constitutionsformel, Literatur, Verhalten gegen Reagentien. Das Buch ist Jedem zu empfehlen, welcher rasch einen Ueberblick über das schwierige Gebiet der Theerfarben gewinnen will. Es bildet eine werthvolle Ergänzung der vorhandenen Lehrbücher über Farbstoffe, wie auch aller Werke über organische Chemie. F.

V. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

A. *Glasfabrikation.*

Geschichte. Ueber die Verfahren der alten griechischen Alchemisten, edle Steine und Glasflüsse zu färben und im Dunkeln leuchtend zu machen, macht M. Berthelot[1]) Mittheilungen.

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Depressionserscheinungen der Thermometer gibt R. Weber werthvolle Mittheilungen[2]). Er zeigt, dass Reinheit der Alkalien und völlige Durchschmelzung die Grundbedingung eines guten Thermometerglases sind. Bewährt haben sich Gläser folgender Zusammensetzung:

	Natrongläser		Kaligläser	
Kieselerde . . .	72,09	70,04	65,00	65,04
Thonerde	1,45	2,42	2,04	0,93
Kalkerde	11,20	8,20	13,58	13,67
Kali	1,88	1,63	19,51	19,45
Natron	13,41	15,32	0,07	0,00
	100,15	99,31	100,20	99,09
Die Ziffern für die Depression sind:				
	0,09	0,20	0,10	0,09
	0,12	0,085	0,09	

Es lässt diese Tabelle erkennen, dass die Natrongläser einen geringen Betrag an Kali, die Kaligläser einen geringen Betrag an Natron einschliessen und unter solchen Umständen nur eine geringe Depression zeigen. Zur Ausführung der Schmelzen dienten einerseits die grossen Hüttenhäfen, andererseits kleinere Schmelzgeräthe von 20 bis 25 Kilo-

1) Annal. de chim. et de phys. 14 S. 429; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 482.

2) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. Sitzungsber. 1888 S. 183 u. 237; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1086.

grm. Inhalt. Es wurden verwendet: Ammoniaksoda, reiner böhmischer Kalkspath und zwei Sorten von Sand, nämlich der in Stützerbach und Umgegend vielfach verwendete Sand von Martinroda, viel Feldspath enthaltend, theils der bekanntlich sehr reine Hobokener Quarzsand. Die Träger von Thonerde waren einerseits der Martinroder Sand, andererseits waren es Kaolin und Thonerdehydrat, die als Zuschläge dienten. Obgleich ersterer Sand merklich Kali (Feldspath) enthält, so erschien seine versuchsweise Verwendung hier um deswillen versuchswerth, um festzustellen, ob aus den in Thüringen vielfach angewendeten Materialien sich Thermometer herstellen lassen, welche schon eine für sehr viele Fälle genügende Zuverlässigkeit gewähren würden, wenn die namentlich in der letzten Zeit gemachten groben Verstösse bei der Zusammensetzung der Sätze vermieden werden. Im vollsten Umfange hat sich diese Vermuthung bestätigt. Die Zusammensetzung des Martinroder Sandes war wie folgt:

Thonerde	3,82 Proc.
Kalk	0,14
Kali	2,65
Natron	0,29
Kieselsäure	93,10

Der verwendete sächsische Sand enthält über 99 Proc. Kieselsäure.

Die Nebenbestandtheile des Sandes sind bei der Zusammenstellung der Glassätze in Betracht zu ziehen. — Als ein für die Thermometergläser wichtiger Umstand wurde die gute, klare, vollkommene Durchschmelzung, das Vermeiden von Schlieren, sowie auch von Blasen erkannt; deshalb soll die Glasmasse sich sehr vollkommen verflüssigen. Dies gelingt naturgemäss bei leicht schmelzbaren Sätzen leichter als bei den härter schmelzenden. Bei Benutzung zu leicht schmelzbarer Sätze genügen nun aber die Gläser nicht den Ansprüchen der erforderlichen Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Feuchtigkeit u. s. w. Wirft man einen Blick auf die obenstehenden Analysen guter Thermometergläser, so tritt ein erheblicher, selbst über 2 Proc. sich beziffernder Thonerdegehalt hervor. Es wurde dieser Umstand berücksichtigt, dabei auch erwogen, dass ein gewisser Thonerdegehalt der Schmelzbarkeit Vorschub leistet. Aeltere, mit geringen Depressionsfehlern behaftete Thermometer, erfüllen beide erwähnte Bedingungen. Ihr Glas hat sich unverändert gehalten, ist nicht blind geworden, während bei der billigen Grossfabrikation von Thermometern in letzterer Zeit vielfach Instrumente in den Handel gebracht werden, welche milchfarbig angelaufen sind und alkalisch reagiren. Dass es sich dabei um technische Ausschreitungen handelt, liegt ja auf der Hand. Um den Eispunkt festzustellen, wurden die Instrumente in gestossenes, in einer hölzernen Bütte befindliches Eis bis nahe zum Nullpunkt eingesenkt, die Constanz abgewartet, dabei das Schmelzwasser nach Bedürfniss entfernt. Bei Depressionsbestimmungen wurden die im Eisbade abgelesenen Instrumente nicht unter 15 Minuten in kochendem Wasser erhitzt, und abermals in das Eis gebracht. Be-

trachten wir nun an der Hand der nachstehenden Tabelle die gewonnenen Resultate:

	Hüttenglas mit Email nicht ausgekühlt	Hüttenglas mit Email ausgekühlt	I. Neue Schmelze ausgekühlt	II. Neue Schmelze nicht ausgekühlt	IV. Schmelze ohne Email
SiO_2 . . .	69,96	69,96	67,93	67,45	66,51
Al_2O_3 . . .	2,82	2,82	2,88	2,62	1,80
CaO . . .	5,35	5,35	10,60	12,07	14,83
Na_2O . . .	14,85	14,85	14,90	15,41	14,16
K_2O . . .	7,04	7,04	3,69	2,45	2,70
Verhältniss der Aequivalente.					
SiO_2 . . .	16	16	8	5,5	4,2
CaO . . .	1	1	1	1	1
Na_2O K_2O .	2,9	2,9	2,1	1,3	1
Depressionen	0,2 bis 0,38	0,2 bis 0,38	0,10 bis 0,12	0,5 bis 0,9	0,4 bis 0,5

	Hüttenglas neue Schmelze	Unter-Neubrunn, Widder's Hütte weiss	Unter-Neubrunn, Widder's Hütte gelb	Fensterglas aus Westphalen Müllensiefen
SiO_2 . . .	68,71	69,98	68,90	73,32
Al_2O_3 . . .	3,87	2,74	0,12	0,28
CaO . . .	10,71	7,16	7,93	13,73
Na_2O . . .	15,57	20,12	13,32	12,67
K_2O . . .	1,64	—	9,73	—
Verhältniss der Aequivalente.				
SiO_2 . . .	6	8,4	8,3	4,97
CaO_2 . . .	1	1	1	1
Na_2O K_2O .	1,4	2,36	2,3	0,85
Al_2O_3 . . .	—	0,2	—	—
Depressionen	0,02 bis 0,12	0,04 bis 0,09	0,24 bis 0,40	0,01 bis 0,14

	Hüttenschmelzen bei Kaolinzusatz. 1887		
SiO_2 . . .	69,75	69,20	71,99
Al_2O_3 . . .	1,84	3,33	1,77
CaO . . .	10,83	8,74	9,36
Na_2O . . .	16,20	17,12	16,68
K_2O . . .	1,38	1,61	0,20
Verhältniss der Aequivalente.			
SiO_2 . . .	6,0	7,4	7,2
CaO_2 . . .	1,0	1	1
Na_2O K_2O .	1,3	1,8	1,7
Al_2O_3 . . .	0,1	0,3	0,1
Depressionen	0,05	0,03 bis 0,06	0,00 bis 0,03

	Eigene Schmelzen ausgeführt im technischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule				ausgeführt bei Warmbrunn, Quilitz & Co.	
	mit 0,1 Thonerde	mit 0,2 Thonerde				
SiO_2 . . .	74,65	73,9	69,31	69,03	65,42 direkt	69,04 direkt
Al_2O_3 . . .	2,12	3,77	2,75	4,39	0,93	0,89
CaO . . .	10,44	9,69	10,78	8,74	13,67	12,21
Na_2O . . .	12,79	12,64	17,16	17,34	—	—
K_2O . . .	—	—	—	—	19,46	18,52
	Verhältniss der Aequivalente.					
SiO_2 . . .	6	6	6,0	7,4	4,4	6
CaO_2 . . .	0,9	0,8	1	1	1	1
Na_2O K_2O .	1,0	1	1,3	1,8	0,84	1
Al_2O_3 . . .	0,1	0,2	0,1	0,3	—	—
Depressionen	0,04	0,05	0,05	0,06	0 bis 0,05	0,05 bis 0,14

Die Beispiele 1 und 2 beziehen sich auf älteres gewöhnliches, Natron und Kali enthaltendes Hüttenglas. Beobachtungen wurden ausgeführt wegen Vergleichung der Depressionsgrösse kaliärmerer Sätze, sowie auch um festzustellen, ob das vorherige Auskühlen der Röhren einen günstigen Erfolg hat; der zweite Versuch bekundet, dass dies nicht der Fall ist. — Wie zu erwarten, so gaben die folgenden wesentlich weniger Kali enthaltenden Schmelzen ungleich geringere Depressionswerthe. Ausdrücklich ist hervorzuheben, dass zu den zunächst behandelten Schmelzen Martinroder ·kalihaltiger Sand angewendet wurde. Es geschah dies wesentlich aus dem Grunde, weil die Fabrikanten vermeinten, diesen Sand nicht wohl umgehen zu können, indem nach jahrelangen Erfahrungen seine Schmelzwirkung günstiger, er wegen des Vorkommens auch billiger wie Dresdener Sand ist. — Die hier vorliegenden Beispiele bieten einen Anhalt dazu, um der Frage näher zu kommen, ob 1) der Sättigungsgrad durch Kieselsäure einen besonders maassgebenden Einfluss, sowie 2) das Verhältniss von Kalk zu Alkali ausübt, welches die Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen Atmosphärilien wesentlich beeinflusst. Die Tabelle zeigt, wie schon verhältnissmässig wenig Kieselsäure, dabei aber auch die davon reicheren gute Resultate geben, der Kieselsäuregehalt daher in weiteren Grenzen schwanken kann. — Der Kalkgehalt schwankt zwischen den Grenzen von 10 und 15 Proc. bei verschiedenen Verhältnissen zu Alkali. Ein namhafter Einfluss auf die Depression macht sich nicht geltend. Ersichtlich aber ist, dass weder ein grösserer Kalk- noch Kieselsäuregehalt den Fehler zu corrigiren vermag, den das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und Natron hervorruft. Sehr lehrreich sind die Beispiele der beiden Gläser von Unter-Neubrunn, bei welchen selbst das an Alkali so reiche, aber reine Natronglas gegenüber dem Mischglase so überraschend gute Resultate lieferte. — Die Menge der Thonerde schwankt von 0,28

(Fensterglas von Müllensiefen) bis 4,39 Proc. (eigene Schmelzung). Der Einfluss dürfte weniger direkt auf die Depression kundzugeben, wohl aber von erheblichem Nutzen sein, wegen der Beförderung der Verflüssigung, Durchschmelzung des Glassatzes. — Die günstige Wirkung der Glashomogenität zeigt der Versuch, wonach Thermometerröhren durch Ueberfangen mehrerer Glassorten hergestellt, eine ungünstige Depressionswirkung geben. — Obschon nach den Beispielen der Gehalt an Kali mehrfach 1 Proc. übersteigt, so bewegt sich doch die Depressionsgrösse in den mässigen, geringen Grenzen. Um zu prüfen, wie das Verhältniss bei ganz reinem Material sich stellt, wurden im Laboratorium vermittels eines Seger'schen Gasofens Schmelzungen (1 bis 2 Kilogrm. Glasmasse) ausgeführt, wobei reinste Soda, reinster Quarz und cararischer Marmor benutzt wurde. Die Resultate der neueren Versuche sind in der Tabelle verzeichnet und ergeben ein ebenso günstiges Resultat, wie die früheren Schmelzungen mit reinem Material in der Quilitz'schen Hütte. Es geht aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Leistungen der Thermometer hinsichtlich der festen Lage des Nullpunkts, durch den Reinheitsgrad der Alkalimaterialien, d. h. Freiheit der Potasche von Natron, Abwesenheit erheblicher Mengen von Kali in Natronglas.

Versuche über die Standänderungen der Quecksilberthermometer nach Erhitzung auf höhere Temperaturen von H. F. Wiebe[1]) führten zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Crafts' Annahme, dass bei lang andauernder Erhitzung auf ein und dieselbe Temperatur die Eispunktserhebung schliesslich ein Maximum erreicht, scheint sich zu bestätigen. 2. Lang andauernde Erhitzungen auf höhere Temperaturen machen den Eispunkt der Thermometer für niedere Temperaturen nahezu beständig. Für chemische Thermometer aus Jenaer Normalglas dürfte in den weitaus meisten Fällen eine etwa 24stündige Erhitzung auf 300° vor Herstellung der Scale ausreichen, um die beim Gebrauch eintretenden Eispunktserhebungen auf unerhebliche Grössen einzuschränken, 3. Thermometer aus englischem Bleiglas und solche aus Thüringer Glas verhalten sich bei Erhitzungen auf höhere Temperaturen ungünstiger als Thermometer aus den Jenaer Gläsern und aus dem bei älteren deutschen Thermometern angewandten Kaliglas. 4. Das Jenaer Normalglas verhält sich in dieser Beziehung mehr als dreimal so günstig wie das gewöhnliche Thüringer Glas. 5. Zwischen den durch andauernde Erhitzungen hervorgerufenen Eispunktsanstiegen und den durch kurze Erwärmung auf 100° erzeugten vorübergehenden Erniedrigungen des Eispunktes besteht für die hier untersuchten Gläser die Beziehung, dass einem grösseren Abstieg auch ein höherer Anstieg entspricht. — Schliesslich ist zu erwähnen, dass die durch andauernde Erhitzungen bewirkten Eispunktserhebungen meistens von einer Gasabscheidung begleitet sind, welche sich durch kleine Blasen im Thermometergefäss zu erkennen gibt. Der

1) Zeitschrift f. Instrum. 1888 S. 362.

Annahme, dass das abgeschiedene Gas aus dem Quecksilber herrühre, steht der Umstand entgegen, dass die kleinen Bläschen selbst nach tagelangem Liegen von dem umgebenden Quecksilber nicht wieder aufgenommen werden. Es dürfte demnach die Annahme gerechtfertigt sein, dass das durch Erhitzen abgeschiedene Gas aus der Glasmasse des Thermometers herrührt. Uebrigens nöthigen die Gasabscheidungen nach starken Erhitzungen dazu, die Capillaren von Thermometern für hohe Temperaturen oben mit einer Erweiterung zu versehen, da es sonst häufig nicht möglich ist, das abgeschiedene Gas in den leeren Theil der Capillare über das Quecksilber zu schaffen, so dass das Thermometer in der Regel unbrauchbar wird. — Mit der Eispunktserhebung geht auch eine Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases Hand in Hand. Es ist daher zu empfehlen, Thermometer für höhere Temperaturen vor der Herstellung der Scale längeren Erhitzungen auszusetzen.

Ursachen der Fehler an Libellen. R. Weber zeigt in verschiedenen Abhandlungen[1]), dass die Ausscheidungen an den Wandungen der Libellen von der Beschaffenheit des Glases und dem Wassergehalte des Aethers abhängen.

Ueber die Störungen der Libellen. F. Mylius[2]) führt aus, er habe unabhängig von R. Weber gefunden, dass der Wassergehalt des Aethers durch Angreifen des Glases die Bildung der Ausscheidungen in den Libellen bedingt. Bei Behandlung verschiedener Glasproben in Form eines groben Pulvers bestimmter Korngrösse mit heissem Wasser wurde folgende Löslichkeitsscale gefunden:

Glas	Zusammensetzung des Glases											Löslichkeitsscale
	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3 Fe_2O_3	MnO	MgO	PbO	ZnO	B_2O_3	SiO_2	As_2O_3	
Kaliwasserglas . .	3,4	27,1	—	0,2	—	—	—	—	—	69,3	—	291
Natronwasserglas . .	24,3	—	—	2,3	—	—	—	—	—	73,4	—	196
Gelb. alkalireich. Glas	15,4	13,2	5,4	1,8	3,9	0,05	—	—	—	60,5	—	34
Thüringer Glas . .	16,5	6,6	3,5	3,0	0,3	—	—	—	—	70,4	—	19
Desgl. v. Tittel u. Co.	14,3	7,1	6,7	0,4	0,2	0,2	—	—	—	71,5	—	8
Fensterglas	16,7	—	7,5	0,8	—	—	—	—	—	74,9	—	8
Bleigl. Nr. 249 a. Jena	6,0	12,0	—	—	0,08	1,0	19,7	—	—	61,12	0,1	6
Böhm. Glas a. Kavalier	1,4	13,3	6,8	0,5	—	—	—	—	—	78,3	—	2,4
Bleikrystallglas aus Ehrenfeld	0,6	12,1	—	—	—	0,06	31,2	—	—	56,0	—	1,4
Thermometerglas 16 aus Jena	14,0	—	7,0	2,5	—	—	—	7,0	2,0	67,5	—	1,0
Zinkglas 362 aus Jena	7,0	13,0	—	—	0,02	—	—	10,0	4,0	65,58	0,4	0,8
Bleiglas 434 aus Jena	1,0	8,3	—	—	0,04	—	36,8	—	—	53,66	0,2	0,6
Bleiglas 483 aus Jena	0,2	7,3	—	0,5	0,05	—	47,0	—	—	44,75	0,2	0,2
Bleisilicat aus Jena .	Spur		—	—	—	—	78,3	—	—	21,7	—	—

1) Mittheil. des Vereins f. Gewerbfl. Sitzungsber. 1888 v. 4. Juni; Sprechsaal 1888 S. 471 u. 673.

2) Zeitschrift f. Instrumentenk. 1888 S. 268 u. 428.

Als Löslichkeitsscale bezeichnet Mylius die Menge der gelösten Alkaliäquivalente, die des Thermometerglases 16 als 1 angenommen. Zinksilicat scheint dem Glase eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zu geben. Die untersuchten Ausscheidungen der Libellen bildeten grösstentheils basische, in Wasser lösliche Alkaliverbindungen. Die Analyse ergab in Proc.: Natron 33,1, Kali 12,5, Kalk, Thonerde, Eisenoxyd 12,3, Kieselsäure 11,6, Kohlensäure, Wasser, Verlust 30,5. Der lösliche Theil besteht also grösstentheils aus kohlensauren Alkalien. Ausserdem ist noch etwas kieselsaures Calcium vorhanden, sowie etwas freie Kieselsäure, welche in Wasser unlöslich sind. —

Gläser mit hohem Thonerdegehalt, welche bei nachweislich langem Gebrauch als vollkommen haltbar und widerstandsfähig erprobt waren, enthielten nach A. Frank[1]):

	I	II	III	IV	V
SiO_2 . . .	60,40	56,71	57,34	57,37	56,66
Al_2O_3 . .	8,12	9,73	10,53	10,60	10,25
Fe_2O_3 . .	1,20	1,38	1,30	2,25	1,25
MnO . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	7,55
CaO . . .	23,48	24,32	24,37	23,87	13,94
MgO . . .	1,10	0,54	1,52	0,43	Spur
NaO (als Rest)	5,70	7,32	4,94	5,43	10,35

Verhältniss der Basen RO (CaO, NaO und MnO) zu Kieselsäure

1 : 1,85	1 : 1,67	1 : 1,72	1 : 1,82	1 : 1,80
I.	II.	III.	IV.	V.

Von den untersuchten Gläsern war I (grün) von einer Champagnerflasche, also einem Glase entnommen, an welches in mechanischer, wie in chemischer Hinsicht wohl die grössten Anforderungen gestellt werden, II und III (grün) waren nachweislich viele Jahre gefüllt mit Burgunder und Pouillac auf Lager gewesen. IV (Grünglas) hatte der längeren Einwirkung des an Bicarbonaten der Alkalien, sowie an Kohlensäure reichen Wassers von Vichy grand grille unverändert widerstanden und V war eine sehr gute Rheinweinflasche von braunem Siemens'schen Glase. — Während man nun für haltbare weisse Gläser ein Verhältniss der Basen zur Kieselsäure wie 1 : 3, also ein Trisilicat fordert, ist hier schon ein Verhältniss von 1 Basis zu 1,67 bis 1,85 Kieselsäure, also noch nicht mal ein Bisilicat für Herstellung eines guten widerstandsfähigen Glases ausreichend, und dieses Verhältniss würde noch ein wesentlich ungünstigeres, wenn man die in grossen Massen vorhandene Thonerde auch noch als Basis mit einrechnen wollte. Schon aus diesem Grunde muss man der Thonerde in solchen Gläsern die Stellung einer Säure neben der Kieselsäure zusprechen; diese Annahme findet aber auch ihre Bestätigung in der praktischen Erfahrung, dass Glasgemenge, welche viel Thonerde enthalten, einen bedeutenden Kalkzusatz erfordern, um blank zu schmelzen, an dessen Stelle natürlich wie bei V auch Manganoxydul eintreten kann. — Bei Benutzung von Porphyr zur Herstellung von Flaschengläsern in

1) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. 1888 S. 406.

einem nicht sehr heiss gehenden Wannenofen wurden zwei Glasschichten erhalten, von denen die untere (I) ein vollkommen blank geschmolzenes Glas, die darauf schwimmende (II) eine undurchsichtige, lavaartige Masse darstellte. Die Analyse ergab:

	I	II
Kieselsäure . . .	63,28 Proc.	61,35 Proc.
Thonerde	1,16 "	5,07 "
Eisenoxyd . . .	2,46 "	3,02 "
Manganoxydul . .	5,24 "	4,40 "
Kalk	14,86 "	14,53 "
Magnesia	1,18 "	0,78 "
Alkalien (Rest) . .	11,82 "	10,85 "

Der Unterschied zwischen dem bei gleicher Temperatur blank geschmolzenen und dem unvollkommen geschmolzenen Glase lag somit hauptsächlich in dem höheren Thonerdegehalt des letzteren. Nachdem in dem sonst unveränderten Gemenge der Kalkzusatz erhöht war, ergab dasselbe völlig befriedigende blanke und gleichmässige Schmelzen.

Kalksilicat des Glases und der Glasuren untersuchten E. Hussak und Schumacher[1]). Als Lösungsmittel diente ein Glas von der Zusammensetzung $3Na_2O . SiO_2$ und $2CaO . B_2O_3$, in welches Calciumsilicat, $CaSiO_3$, eingeführt wurde. — Das Glas $\begin{matrix} 3Na_2O . SiO_2 \\ 2CaO . B_2O_3 \end{matrix}$ schmolz vollkommen klar und zeigte sich nach dem Erkalten frei von Ausscheidungen. Das Glas $CaSiO_3 . \left\{ \begin{matrix} 3Na_2O . SiO_2 \\ 2CaO . B_2O_3 \end{matrix} \right.$ schmolz zu reinem Glase, ist jedoch stellenweise reich an Bläschen und erfüllt von zahllosen Sprüngen. An Stellen, wo eine ganz dünne Glashaut über der Tiegelwandung sich hinzieht, bemerkt man jedoch schon einzelne säulenförmige farblose Kryställchen. Die 3. Probe $2CaO . SiO_2 . \left\{ \begin{matrix} 3Na_2O . SiO_2 \\ 2CaO . B_2O_3 \end{matrix} \right.$ zeigte im reinen Glase schon zahlreichere Ausscheidungen, vereinzelte, sich öfter durchkreuzende farblose Stäbchen, die, auch oft zu radialstrahligen Kügelchen aggregirt, besonders häufig auf der Oberfläche des Glases und spärlicher auch in der Glasmasse vertheilt sind. Selten beobachtet man kleine sechsseitige Täfelchen. — Die Mischung $3CaO . SiO_2 . \left\{ \begin{matrix} 3Na_2O . SiO_2 \\ 2CaO . B_2O_3 \end{matrix} \right.$ erstarrte jedoch, wenigstens an der Oberfläche, fast vollkommen krystallinisch, bei genauerer Betrachtung der Schmelzmasse gewahrte man, dass sich ziemlich viel reine Glasmasse zwischen den Kryställchen hindurchzieht, auch die mikroskopische Untersuchung ergab ein noch reichliches Vorhandensein des Lösungsmittels. Die Oberfläche der Schmelzmasse ist blasig und in die Hohlräume ragen die einzelnen Kryställchen spiessartig hinein. Besonders in den dünnen Glashäuten, welche sich über solchen Blasenräumen befinden, sind die Krystallausscheidungen sehr schön entwickelt. Vorherrschend sind es

1) Sprechsaal 1888 S. 221 u. 881.

wieder die schon vorhin erwähnten Stäbchen, lange, dünne und verhältnissmässig breite Täfelchen, die an den Enden nicht von Krystallflächen bedeckt, sondern unregelmässig ausgezackt und leider auch zu goniometrischen Messungen untauglich sind, und scharfe sechsseitige dünne Täfelchen, welche unter dem Mikroskop eine zierliche, sternförmige Zeichnung zeigen, jedoch wie die oben erwähnten Stäbchen Krystalle im wahren Sinne des Wortes sind. — Die Untersuchung der Krystalle ergab, dass es monokliner Wollastonit war, dass sich somit monoklines Kalksilicat, $CaSiO_3$, leicht aus Gläsern bei einem gewissen Grade der Sättigung ausscheidet, erst bei fortgesetzter Sättigung des Glases erscheint neben dem monoklinen auch das hexagonale Kalksilicat, möglicherweise liesse sich bei noch weiterer Sättigung letzteres allein zur Ausscheidung bringen. Das Kalksilicat, $CaSiO_3$, für sich allein geschmolzen erstarrt immer in hexagonaler Form, es lässt sich, wie die Versuche zeigen, in Wollastonitform auf schmelzflüssigem Wege, ohne Gegenwart von Wasserdämpfen oder irgend welchen Aenderungen der Abkühlungsweise, wie Doelter meinte, aus Gläsern zur Ausscheidung bringen, worauf ja auch schon das Vorkommen des Wollastonits in den Hochofenschlacken hinwies.

Beim Entleeren Siemens'scher Glaswannen fanden sich bis 10 Centim. dicke Sphärolithe, welche in Vergleich mit dem Glase folgende Zusammensetzung zeigten:

	Glas	Sphärolithe
SiO_2 . . .	63,240	61,000
Al_2O_3 . . .	9,845	16,795
Fe_2O_3 . . .	4,175	6,700
MnO . . .	10,485	3,610
CaO . . .	4,470	3,880
MgO . . .	0,305	—
K_2O . . .	0,965	0,745
Na_2O . . .	5,160	7,620

Ganz verschieden in der chemischen Zusammensetzung, überaus ähnlich in Form und übereinstimmend mit den optischen Eigenschaften wurden die langnadelförmigen, parallelstrahligen, krystallinischen Ausscheidungen, welche sich am Boden der Glaswannen gebildet hatten, gefunden. Es schien, als ob diese Ausscheidungen ganz dasselbe wären, wie die Nadeln der Sphärolithe, dem ist aber nicht so, wie nachfolgende Analyse zeigt:

SiO_2	60,54 Proc.
Al_2O_3	10,83
Fe_2O_3	1,96
CaO	12,64
MgO	0,94
MnO	6,36
K_2O	2,58
Na_2O	4,29

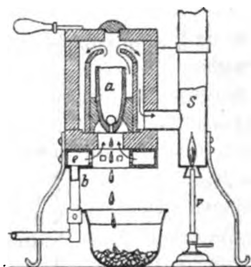
Es ist dies Entglasungsprodukt also auch wieder ein Natronkalkthonerdesilicat, das jedoch viel kalk- und kalireicher als die Sphärolithe

ist und ebenfalls, wie der hohe Mangangehalt zeigt, durch zwischengeklemmtes Glas verunreinigt ist [1]).

Die Herstellung von Smalte bei den Chinesen beschreibt Th. J. Bowler [2]).

Gasofen zu Probeschmelzungen für Flüsse und Glasuren. Nach H. Rössler [3]) ist in den kleinen Ofen ein durchlochter, unten abgerundeter Schmelztiegel *a* (Fig. 193) eingesetzt, welcher von oben gefüllt wird, ohne dass man denselben aus dem Feuer zu nehmen braucht, während der geschmolzene Fluss durch das Loch am Boden in ein untergestelltes Gefäss mit Wasser läuft. — Trotz der Kleinheit des Apparates kann man doch in der Stunde mehrere Kilogramm Fluss schmelzen und der Gasverbrauch ist nur ein sehr geringer. Was das Oefchen aber besonders brauchbar macht, ist eine einfache Vorrichtung, um die Masse erst dann abfliessen zu lassen, wenn sie vollständig gleichmässig durchgeschmolzen ist. Auf dem Boden des Tiegels liegt nämlich eine Kugel von Porzellan, welche, sowie die ganze Masse im Fluss ist, in der Schmelze in die Höhe steigt und obenauf schwimmt, wodurch die Oeffnung frei wird und Alles durchläuft. Dann setzt sich die Kugel wieder auf die Oeffnung und verschliesst dieselbe so lange, bis die inzwischen frisch aufgegebene Füllung wieder ganz lauter geschmolzen ist. — Das Gas kommt durch das Rohr *b* des Bunsen'schen Brenners und tritt, mit der Luft gemischt, aus den Löchern des eisernen Hohlringes *e*, wo es angezündet wird. Die Flamme schlägt zunächst um den Tiegel herum und dann zwischen dem inneren, oben offenen Mantel und dem äusseren Mantel wieder herunter nach dem Schornstein *s*. Dieser wird, wenn man das Oefchen mitten im Zimmer stehen hat, durch den Gasbrenner *v* angewärmt, kann aber durch jeden gutziehenden gemauerten Schornstein ersetzt werden. Selbst strengflüssigere Bleiglasuren lassen sich in dem Ofen schmelzen.

Fig. 193.



Kieselguhr ist nach J. R. [4]) zur Herstellung von Glas im Hafenofen nicht geeignet, weil es den vier- bis neunfachen Raum einnimmt, als die gleiche Menge Quarzsand, daher die Mischung erschwert und ein wiederholtes Nachfüllen der Häfen erfordert.

Verarbeitungsfähigkeit des Glases vor dem Gasgebläse. Während verschiedene Glasarten schon bei kurzem Erwärmen in der Flamme auf der Oberfläche matt und rauh werden, zeichnet sich

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1889) S. 705.
2) Chemic. News 58 S. 100.
3) Sprechsaal 1888 S. 883.
4) Sprechsaal 1888 S. 582.

das in den Hütten des Thüringer Waldes angefertigte Glas dadurch aus, dass es sehr häufig wiederholtes Erweichen und Erhärten, Aufblasen und Zusammenschmelzen ohne Aenderung erträgt. Man schreibt diese Eigenschaft dem verwendeten Sande aus der Nähe des Dorfes Martinsroda zu. Nach O. Schott[1]) besteht derselbe aus:

Kieselsäure	91,38 Proc.
Thonerde	3,66
Eisenoxyd	0,47
Kalk	0,31
Magnesia	Spur
Kali	2,99
Natron	0,50

Ein damit hergestelltes Glas aus:

Kieselsäure	67,74 Proc.
Thonerde	3,00
Eisenoxyd	0,42
Kalk	7,38
Magnesia	0,26
Manganoxyd	0,52
Kali	3,38
Natron	16,01
Arsensäure	0,24

Auch hier zeigt sich der dem Sande entsprechende Thonerdegehalt, der durch Aufnahme aus der Wandung des thonigen Schmelzgefässes noch erhöht ist. Es wurden nun unter Benutzung reinen Quarzsandes verschiedene Gläser geschmolzen ohne und mit einem dem obigen annähernd entsprechenden Gehalt an Thonerde. Dabei zeigte sich, dass die ersteren die Behandlung der Lampenverarbeitung bequem gestatteten, während die letzteren hierin viel zu wünschen übrig liessen. Auch im Grossen wurde die hierdurch gewonnene Erfahrung bestätigt und durch Zusatz von Feldspath oder reiner Thonerde zu einem Glassatze immer die in Rede stehende Verarbeitungsfähigkeit des Glases erreicht. Die Möglichkeit der Lampenbearbeitung des Glases ist aber nicht allein an das Vorhandensein von Thonerde geknüpft; denn auch gewöhnliches Krystallglas gestattet diese Behandlung, wenn auch in weniger ausgiebiger Weise, und vor Allem mit der Erschwerniss, dass die geringste Unvorsichtigkeit, durch welche das glühende Glas in den reducirenden Theil der Flamme geräth, wegen Reduction von Bleioxyd zu metallischem Blei eine Schwärzung zur Folge hat. Schott vermuthet, dass die Thonerde eine Verflüchtigung der Alkalien in den äussersten Schichten des Glases, welche das Matt- — bezüglich Krystallischwerden veranlasst — wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch erheblich abschwächt. — Bei manchen mit höherem Procentsatz von alkalischen Erden versehenen Glassorten hat derselbe mehrfach beobachtet, dass deren Neigung zum Krystallisiren bezüglich Entglasen mit Zusatz von Thonerde bedeutend

1) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. 1887 S. 799.

abnahm. Es wäre denkbar, falls das Mattwerden vor der Lampe nicht, wie vermuthet, in einer Verflüchtigung von Alkali aus den äussersten Schichten beruht, sondern als beginnendes Krystallisiren anzusehen ist, dass die Thonerde einen hemmenden Einfluss nach dieser Richtung ausübt.

Glasschmelzerei für optische und sonstige wissenschaftliche Zwecke bespricht Schott[1]). Er stellt für optische Gläser folgende Forderungen auf: 1. Die Zusammensetzung des Glases muss so geregelt sein, dass es in der Schmelzhitze die Gefässwände nicht zu stark angreift und fremde Theilchen in seine Masse aufnimmt. — 2. Es muss sich durch energisches Rühren während des geschmolzenen Zustandes homogen, d. h. frei von fadenförmigen Streifen anderer Brechung als die Hauptmasse (Schlieren, Wellen) herstellen lassen. Diesem Anspruche entgegen wirken solche Elemente im Glase, welche bei dem hohen Hitzegrade in Dampfform entweichen. — 3. Es muss das Glas während der Abkühlung und im Schmelzprocess sich frei von Trübungen, Krystallausscheidungen und Bläschen herstellen lassen. — 4. Es muss das Wiedererweichen bis zu eben beginnender Schmelzung ertragen, ohne Trübungen und Krystallausscheidungen zu zeigen. Dieser Process ist nöthig, um einem rohen Glasstück die zu seiner Verwendung passende Form in weichem Zustande zu geben. — 5. Es muss sich durch ein geeignetes Kühlverfahren frei von Spannung herstellen lassen. — 6. Es muss genügende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse bieten, darf also vor allen Dingen durch einen dauernden Niederschlag von Wasser auf seiner Oberfläche nicht hygroskopische Eigenschaften zeigen. — 7. Es muss farblos sein. — 8. Es muss genügende Härte haben, um Schleifen, Poliren und genaueste Formgebung der brechenden Flächen zu gestatten. — Schott bespricht ausführlich die Beziehungen der optischen Eigenschaften und chemischen Zusammensetzung. — Bei Schmelzung optischen Silicatglases wird der gut getrocknete Schmelzhafen unter Aufwendung ganz allmählich sich steigernder Flamme innerhalb 4 bis 5 Tagen zur Rothglut erhitzt und in den Schmelzofen gebracht. Dort wärmt man ihn innerhalb 5 bis 6 Stunden, anfangs bei reducirendem gleichmässig im Ofen vertheiltem Feuer bis zur Schmelzhitze an und legt dann zuerst die von früheren Schmelzungen erübrigten Glasbrocken ein. Nachdem diese geschmolzen sind, verglast man die Innenwand des Hafens unter Anwendung eines grossen eisernen Löffels mit diesem Glase und legt den Satz ein. Wenn diese sogenannte erste Lage eingeschmolzen ist, so folgen einige weitere, bis der Hafen gefüllt ist. Vor der letzten Einlage ist es zweckmässig, das Glas zu „blasen“; eine Rübe oder Kartoffel, die sich an einer Eisenstange befindet, wird auf den Boden des mit dem Glase gefüllten Hafens geführt und entwickelt dort so heftig Wasserdampf, dass eine tüchtige Durchmischung stattfindet. Es folgt nun die

1) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. Sitzungsber. 1888.

Periode des Lauterschmelzens; diese erfolgt bei sehr hoher Heizwirkung des Ofens, damit alle Quarzkörnchen zum Verschmelzen und die im frisch eingeschmolzenen Glase vorhandenen Gasblasen zur Entweichung gebracht werden. Die Dauer dieser Schmelzperiode ist je nach der Glasart verschieden, in der Regel etwa 6 bis 8 Stunden. Die Einhaltung der rechten Temperatur während dieser Zeit erfordert ein hohes Maass an Erfahrung; ein Zuviel rächt sich durch Zerstörung der Thonwand des Schmelzgefässes und Aufnahme von Thontheilchen in's Glas; ein Zuwenig bringt die im Glase vorhandenen Bläschen nicht zum Verschwinden. Glaubt man das Glas im richtigen Stadium der Schmelzung zu haben, so mässigt man die Feuerung eine Zeit lang, entfernt durch das sogenannte Abfeinen die theilweise auf der Oberfläche sich ansammelnden thonerdereichen Antheile und legt den zum Rühren zu verwendenden, aus Thon hergestellten, rothwarmen Hohlcylinder (Rührer) von etwa 10 bis 12 Centim. Durchmesser und der Höhe des Hafens als Länge in's Glas und lässt die durch seine poröse Beschaffenheit sich entwickelnden Gasblasen aufsteigen. Sobald dies nach etwa 1 Stunde geschehen ist und das Glas eine etwas mässigere Wärme angenommen hat, beginnt man mit dem ersten Rühren. Zu diesem Zwecke muss man in den Obertheil des tellerförmig erweiterten, mit einem quadratischen Loch versehenen Rührers von aussen ein Vierkantstück einführen, welches sich am Ende eines innen mit Wasser gekühlten Rohres befindet. Mittels dieses auf einer ausserhalb des Ofens befindlichen Rolle laufenden Geräthes beginnt man nun stetig den Rührer durch das Glas durchzuführen und dafür zu sorgen, dass sowohl eine Durchmischung der Masse in der wagrechten wie in der senkrechten Richtung stattfindet. Nach etwa $^1/_2$ Stunde bläst man an der Glasmacherpfeife ein kleines Probefläschchen auf, um sich von dem Reinheitszustande der Masse zu überzeugen. Ist dieser noch nicht befriedigend, d. h. sind noch Bläschen im Glase, so wiederholt man alle 3 Stunden diese Operation, bis es den gewünschten Zustand der Reinheit hat. Dann aber muss das letzte Fertigrühren, welches je nach der Glasart 3 bis 5 Stunden dauert, vorgenommen werden. Bei diesem muss man sehr vorsichtig zu Werke gehen und besonders gegen Ende das Rühren der durch weitergehende Abkühlungen immer schwerer beweglich werdenden Masse so verlangsamen, dass keine Blasen zur Entstehung gelangen. Ist die Erkaltung so weit gekommen, dass der Rührer sich nur noch schwer und langsam durch die Masse bewegen lässt, so hebt man ihn aus dem Hafen, öffnet möglichst schnell das für gewöhnlich durch einen grossen, an einer Winde hängenden Scharmottestein geschlossene Hafenthor und hebt mit einer grossen fahrbaren Zange den Hafen aus dem Ofen und fährt ihn auf einen Scharmottestein; dort kühlt er zunächst $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde freistehend ab; wenn dann die Beweglichkeit der Glasmasse genügend nachgelassen hat, bringt man ihn in denselben Temperofen, in welchem vorher der zur nächsten Schmelzung dienende Hafen vorgewärmt worden war. Hier kühlt er während weiterer 3 Tage völlig ab und sein Inhalt zerspringt gewöhnlich in viele grössere und

kleinere Stücke. Diese werden nun auf ihren Bruchflächen möglichst sorgfältig durchsucht. Die schlierigen Partien werden durch Abschlagung beseitigt und die erhaltenen, scheinbar guten Stücke dem Senkprocess unterworfen. Dieser hat die Aufgabe, den unförmig gestalteten, gesprungenen Stücken eine brauchbare, regelmässige quadratische oder runde Plattenform zu geben. Es geschieht dies durch Wiedererwärmen des Glases in Scharmotte-Hohlformen bis zum beginnenden langsamen Schmelzen in einem langen, kanalartigen Ofen, an dessen einem Ende reichliche Rothglut herrscht und dessen anderes Ende nicht zu heiss ist, um das Einschieben der Scharmotteformen mit einliegendem Glasstück zu gestatten. Nachdem die Scharmotteformen von dem erweichten Glas ausgefüllt sind, werden sie in einen Kühlofen gebracht, der etwa 1 bis 1,5 Tonnen Glas in Platten fasst, dort aufgeschichtet und innerhalb 10 bis 12 Tagen abgekühlt. Nach der Abkühlung werden die rohen Glasplatten aus den Formen entfernt, mehrere neben einander stehend mittels Gyps in eisernen Rahmen festgekittet und an 2 gegenüberliegenden Seiten zur Durchsicht anpolirt. Die so untersuchungsfähig gemachten Platten werden auf Homogenität (Schlieren) genau geprüft und sind dann in der Beschaffenheit, in welcher der grösste Theil des optischen Glases in den Handel kommt. Man ist zufrieden in der Fabrikation, wenn von der ursprünglich für eine Schmelzung aufgewendeten Glasmenge durchschnittlich der fünfte Theil in brauchbaren Platten erübrigt.

Das Verfahren zur Herstellung dünner Glastafeln durch Guss von J. Trassl und H. Lindner (D. R. P. Nr. 44517) besteht darin, dass die flüssige Glasmasse direkt aus der Wanne oder aus Häfen innerhalb des Schmelz- oder eines damit verbundenen erwärmten Raumes mittels Abstichhähne oder durch Schöpfen mit Löffeln in Formen läuft oder gegossen wird, so dass also das geschmolzene Glas bei dem Ausgusse nicht mit kalter Luft in Berührung kommt, da nur durch letzteren Umstand ein dünner Guss bei entsprechender Haltbarkeit und Veredelungsfähigkeit des Fabrikats erzielt werden kann. — Nur auf ganz gleiche Weise ist es auch möglich, Platten, Ziegel und verschiedene andere Gegenstände aus Basalt zu giessen, die eine vorzügliche Haltbarkeit, Dichtigkeit und Dauerhaftigkeit bekommen.

Zur Herstellung von hohlen Pressglasgegenständen empfiehlt J. Fahdt die Anwendung von Kernen aus Gyps, plastischer Kohle, Metalllegirung, Kalk, Kreide, welche hinterher durch Auflösen, Zertrümmern, Schmelzen oder Verbrennen entfernt werden.

Eine Glasbläserpfeife mit Luftpumpenbetrieb beschreibt R. E. Donovan (*D. R. P. Nr. 42230).

Scheeren zum Formen von Flaschenmündungen beschreiben W. Blumberg (*D. R. P. Nr. 45062) und Klein & Herb (*D. R. P. Nr. 44619), — E. Picard (D. R. P.) eine Einrichtung zum ununterbrochenen Kühlen eines Glasbandes von unbegrenzter Länge.

Zur Erzeugung von Metallglanz bei Gläsern oder Glasuren von Thonwaaren nach dem Glühen derselben mit Gemischen von Silbersalzen und Lasurfarbe, welche letztere von den Gegenständen durch den Glühprocess nicht aufgenommen werden, sollen nach S. Reich (D. R. P. Nr. 44 949) reducirende Gase zum Anlassen der Gläser oder Glasuren bei höherer Temperatur benützt werden.

Die Muffel zum Einbrennen von Farben auf Thon- und Glaswaaren von O. Gutherz (D. R. P. Nr. 44 990) besteht aus einem tunnelartigen Gewölbe, dessen verschiedene Theile von der Feuerung verschieden stark erhitzt werden, und welches durch von aussen zu handhabende Fallthüren in verschiedene Abtheilungen getheilt wird. Durch Emporziehen dieser Thüren kann man die Verbindung einer Abtheilung mit der oder den anderen herstellen und das Brenngut, ohne es jeweils aus dem Ofen herausnehmen zu müssen, von einer Abtheilung in die andere schieben und so den verschiedenen Temperaturen vom Anwärmen bis zum Abkühlen aussetzen.

Die Herstellung von Brillengläsern beschreibt H. Lenfant (*D. R. P. Nr. 42 569).

Sandstrahlgebläse werden von A. Gutmann (*D. R. P. Nr. 42 301) und J. E. Mathewson (*D. R. P. Nr. 45 128) beschrieben.

Das Verfahren zum Verbinden von Glas mit Metall von A. Romberg-Nisard (D. R. P. Nr. 43 113) besteht darin, dass man die Stelle des Glases, welche mit dem Metalle verbunden werden soll, auf die in der Spiegelfabrikation bekannte Weise versilbert, auf diese Versilberung auf galvanoplastischem Wege Kupfer niederschlägt und dann das Metall mit Zinnlegirung auf das Kupfer auflöthet. Man kann auch das Glas mit einer Platinschicht überziehen, indem man das mit Platinchlorür überzogene Glas erhitzt. Ist die Platinschicht gut aufgetragen, so kann man die galvanische Verkupferung weglassen und direkt auf das Platin löthen.

Die Biegungsfestigkeit des Glases bestimmte F. Connert[1]). Darnach sind für Glasbedachungen die Presshartglastafeln sehr zu empfehlen.

Reinigung alter Glasmalereien. C. Cuno, dem 1857 bis 1867 die Herstellung der Hauptkirche am Niederrhein, des Domes zu Xanten, anvertraut worden war, hat hierbei Gelegenheit gehabt, verschiedene Arten der Reinigung alter Glasgemälde zu erproben. Zunächst wurde von ihm das Grund'sche Verfahren angewendet, aber erfolglos. Die in allseitig durchlöcherten Holzkästen in das stark strömende Unterwasser einer rückschlächtigen Mühle eingelegten Glasscheiben waren nach mehreren Wochen zwar äusserlich gesäubert, aber die durch Weihrauch, Staub und wahrscheinlich auch durch chemische Veränderungen in

1) Civilingen. 1888 S. 109.

der Oberfläche des Glases gebildete Kruste war völlig unberührt geblieben. Glasmaler Chr. Rings reinigte die alten Scheiben zunächst mit schwarzer (grüner) Seife, holte dann die beschädigten gemalten Umrisse der Bilder nach und brannte die betreffenden Scheiben noch einmal; die weissliche Kruste, die sich hierbei auf der Oberfläche bildete, wurde abgeschabt. Der Eindruck der so behandelten Scheiben war ein wenig befriedigender; dieselben sahen gelblich und trüb aus. Tinnefeld legte die Scheiben zunächst durch mehrere Tage in eine Lösung von chlorsaurem Natron, dann in stark verdünnte Salzsäure ein; war noch keine genügende Reinigung erzielt, so wurde das Glas noch einer Behandlung mit einer Mischung von ungelöschtem Kalk und schwarzer Seife unterworfen und sodann in kaltem Wasser nachgespült.

B. *Thonwaaren.*

Technologische Eintheilung der Erzeugnisse aus gebranntem Thon. E. Hartig[1]) begründet folgende Bezeichnungen:

A) Irdenwaare für jedes unglasirte, nicht lackirte, undichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

B) Lackwaare für jede unglasirte, lackirte, im Scherben undichte farbiggebrannte Thonwaare;

C) Verglühgut für jedes unglasirte, undichte Erzeugniss von weissgebranntem Thon;

D) Schmelzwaare für jede glasirte Thonwaare von farbiggebranntem undichten Scherben;

E) Steingut für jede glasirte Thonwaare von weissgebranntem undichten Scherben;

F) Klinkerwaare für jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

G) Steinzeug für jede glasirte Thonwaare von farbigdichtem Scherben;

H) Biscuit-Porzellan für jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus weissgebranntem Thon;

I) Glasur-Porzellan für jede glasirte Thonwaare von dichtem weissen Scherben.

In welcher Weise die Einordnung anderweiter hier nicht genannter Thonwaaren in das vorgeschlagene Eintheilungsschema zu bewirken ist, mag durch Beispiele gezeigt werden. Es gibt eine Art von Thonwaaren (Sgraffiato), bei denen ein Farbenmuster dadurch hergestellt ist, dass die farbige (z. B. rothe) Grundmasse mit einer Schicht Thon von anderer (z. B. hellerer) Farbe bedeckt wurde (Anguss, Engobe), in welche nach dem Trocknen das Muster derart eingegraben wurde, dass es in der Farbe der Grundmasse hervortritt. Die Herstellung solcher Waaren ging der Einführung der Zinnglasur in Italien vorher. Dieselben vertragen nur eine schwache Brennhitze, fallen also undicht aus; sie erhalten gewöhnlich eine durchsichtige Bleiglasur und würden alsdann als glasirte Thonwaaren von undichter farbiger Grundmasse (Schmelzwaare) nach Abtheilung D zu versetzen sein; unglasirte Sgraffiatos würden nach Abtheilung A (Irdenwaare) fallen, auch wenn die Angussschicht von weisser Farbe ist; hierbei entscheidet die Erwägung, dass diese Schicht nach ihrer Dicke gegen die Grundmasse zurücktritt, nur als ein Anhängsel aufzufassen ist. — Die ältesten seit 1704 aus „sächsischem Steinmark“

1) Civilingen. 1888 S. 653.

(Medulla Saxonica) hergestellten sogenannten „Böttgerporzellane“ von rothbrauner (auch eisenfarbig-schwärzlicher) Farbe, wie sie die Königl. Porzellan- und Gefässsammlung in Dresden in grösster Mannigfaltigkeit aufbewahrt, wären den Klinkerwaaren zuzuzählen, sofern sie nicht glasirt sind, dem Steinzeug, sofern sie eine Glasur zeigen.

Ungarische Porzellanerden untersuchte L. Petrik [1]).

Thonschiefer von Neurode (Grafschaft Glatz) hatte nach Jul. Aron [2]) folgende proc. Zusammensetzung:

Kieselsäure	55,73
Thonerde	42,69
Eisenoxyd	0,37
Kalk	0,28
Magnesia	0,23
Kali	0,50
Glühverlust	0,43

Feuerfester Thon von Briesen aus dem Ferdinandschacht hatte nach H. Hecht [3]) folgende Zusammensetzung:

		Thonsubstanz berechnet:	Thonsubstanz Theorie:
SiO_2	44,87	44,57	46,3 SiO_2
Al_2O_3	39,76	40,02	39,7 Al_2O_3
Fe_2O_3	1,14	1,15	—
CaO	0,76	0,75	—
MgO	Spuren	—	—
K_2O	0,67	0,67	—
Glühverlust	12,95	13,07	13,9 H_2O

Thonsubstanz	99,07 Proc.
Quarz	0,32 „
Feldspathreste	0,61 „

Thon aus dem Antonschacht:

		Thonsubstanz berechnet:	Thonsubstanz Theorie:
SiO_2	45,61	45,56	46,3 SiO_2
Al_2O_3	39,31	39,37	39,7 Al_2O_3
Fe_2O_3	1,13	1,13	—
CaO	0,37	0,37	—
MgO	—	—	—
K_2O	0,66	0,61	—
Glühverlust	13,25	13,29	13,9 H_2O

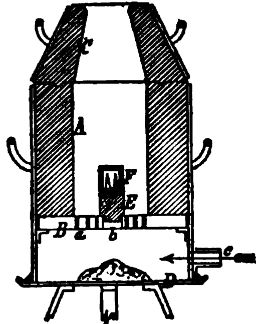
Thonsubstanz	99,67 Proc.
Quarz	—
Feldspathreste	0,33 „

Die pyrometrische Untersuchung feuerfester Rohstoffe und Produkte besprach H. Seger auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Fabrikanten feuerfester Produkte. — Bei dem von ihm verwendeten Deville'schen Ofen ist unter einen, mit

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 446.
2) Thonindustrieztg. 1887 S. 581.
3) Thonindustrieztg. 1888 S. 261.

einem Eisenblechmantel umgebenen hohlen Scharmottecylinder *A* (Fig. 194) eine dicke schmiedeeiserne Platte *B* gelegt. Der 11 Centim. weite und 20 Centimeter hohe Scharmottecylinder findet einen Fortsatz in einem gleichfalls in Eisen eingeschlossenen Scharmottehut *C*. Die Eisenplatte *B* ist in drei concentrischen Ringen mit 5 bis 6 Millim. weiten Löchern *a* durchbohrt; in der Mitte befindet sich ein grösseres Loch *b* von 30 Millim. Weite. Der untere Theil des den Scharmottecylinder umschliessenden und unten darüber etwas hinausragenden Eisenmantels ist unten durch eine auf einem Dreifuss ruhende Eisenplatte *D* abgeschlossen, welche durch einen Lehmbeschlag gedichtet werden kann. Die durch Rohr *c* eingeblasene Luft tritt durch die kleinen Löcher *a* in den Ofen ein; die Oeffnung *b* dient zum Einsetzen des Tiegeluntersatzes, welcher zu diesem Zwecke unten mit einer zapfenartigen Verlängerung versehen ist, sowie auch dazu, den Ofen nach Ausführung eines Brandes zu reinigen. Auf dem Untersatze steht ein Tiegel von 40 Millim. äusserem Durchmesser und 45 Millim. Höhe, welcher gleichfalls durch einen kleinen Zapfen centrirt ist, in den die zu prüfenden Thone sammt den damit zu vergleichenden Normalthonen in Form kleiner Tetraeder oder prismatischer Stücke auf einer kleinen Scharmottescheibe aufgekittet, eingesetzt werden. Tiegel, Untersatz und Scharmottehülle sind aus einem Gemenge gleicher Theile Zettlitzer Kaolins und Neuroder Schieferthons, der erst im Porzellanfeuer gebrannt und ausgesucht ist. Zu den Kegeln wird immer ein Stückchen Platindraht mit in den Tiegel eingesetzt. Man füllt nun einige glühende Holzkohlen in den Ofen, dann als eigentlichen Brennstoff Retortengraphit der Gasanstalten, welcher wegen seines geringen Aschengehaltes besser ist als Koks. Nun wird durch Einblasen von Luft bis Platinschmelzhitze gebracht, dann die Schmelzungserscheinungen der Thone mit einander verglichen und die Stellung derselben innerhalb der Reihe der Normalthone festgestellt. Um die Versuche sicher zu stellen, namentlich die richtigen Scalenthone und die richtige Temperatur herauszufinden, sind natürlich immer mehrere Brände erforderlich; in der Regel genügen 3 bis 4 derselben. — Als Scale benutzte Bischof bisher eine Reihe von natürlich vorkommenden Thonen: den Schieferthon von Saarau, den Zettlitzer Kaolin, die Thone von Stroud-Maiseroul, Mühlheim, Grünstadt, Oberkaufungen und Niederpleis. Diese Thone sind aber in der von Bischof verwendeten Beschaffenheit nicht käuflich zu haben. Die Probekörper von Cramer (J. 1887. 805) enthalten kohlensauren Kalk, welcher etwas andere Schmelzungserscheinungen hervorruft, als sie bei den feuerfesten Thonen, die ja frei von kohlensaurem Kalk sein müssen, eintreten. Die Proben

Fig. 194.



zeigen ein sehr plötzliches Zusammengehen zu einem dünnen Fluss, während die feuerfesten Thone ein viel allmählicheres Schmelzen zeigen, und eignen sich deshalb auch weniger gut zur Prüfung, als die früheren Normalthone. — Seger stellte nun noch weitere sogenannte Normalkegel her (alte Formeln; vgl. J. 1886. 545):

Nr. 21	0,3 KO	0,7 CaO	4,4 Al_2O_3	44 SiO_2	Differenz: 0,5 Al_2O_3 5 SiO_2	
„ 22	0,3 KO	0,7 CaO	4,9 Al_2O_3	49 SiO_2		
„ 23	0,3 KO	0,7 CaO	5,4 Al_2O_3	54 SiO_2		
„ 24	0,3 KO	0,7 CaO	6,0 Al_2O_3	60 SiO_2	Differenz: 0,6 Al_2O_3 6 SiO_2	
„ 25	0,3 KO	0,7 CaO	6,6 Al_2O_3	66 SiO_2		
„ 26	0,3 KO	0,7 CaO	7,2 Al_2O_3	72 SiO_2		(VII)

Es zeigte sich jedoch, dass auch diese Schmelzkegel einerseits bei Weitem noch nicht dem Bedürfniss genügten, dann aber die Schmelztemperaturen derselben so nahe bei einander lagen, dass es schwierig wurde, die Unterschiede der neben einander liegenden Nummern noch mit Genauigkeit festzustellen. Er ging deshalb noch weiter in der Herabminderung der Flussmittel und liess sie schliesslich ganz fort. Es entstanden dadurch zwei weitere Nummern von der Zusammensetzung:

Nr. 27 0,3 KO 0,7 CaO 20 Al_2O_3 200 SiO_2 und
„ 28 Al_2O_3 10 SiO_2 (VI)

Um nun noch weiter mit denselben in der Schmelzbarkeit heraufzurücken, blieb nur ein Mittel, den Gehalt an Kieselsäure allmählich sinken zu lassen. Es entstanden dadurch die Mischungen:

	Al_2O_3	9	SiO_2	
Nr. 29	Al_2O_3	8	SiO_2	
	Al_2O_3	7	SiO_2	
„ 30	Al_2O_3	6	SiO_2	(V)
„ 31	Al_2O_3	5	SiO_2	
„ 32	Al_2O_3	4	SiO_2	(IV)
„ 33	Al_2O_3	3	SiO_2	(III)
„ 34	Al_2O_3	2,5	SiO_2	
„ 35	Al_2O_3	2	SiO_2	(II)
„ 36				(I)

Die römischen Ziffern bezeichnen etwa die Stelle, welche die Bischof'schen Normalthone zu der vorgeschlagenen Scale einnehmen. Die zwischen den Kegeln Nr. 28 und 29 und 29 und 30 liegenden Mischungen sind später aus der Reihe fortgelassen, weil die Unterschiede zu den benachbarten Kegeln sich als nur wenig bemerkbar in der Schmelzbarkeit herausstellten, dagegen ist zwischen (0) und (1) noch eine Nummer mit 2,5 Aequivalenten Kieselsäure eingefügt, weil sich hier der Abstand von einem ganzen Aequivalent Kieselsäure als sehr erheblich erwies. — Es ist nie gelungen, im Deville'schen Ofen den Zettlitzer Kaolin ganz niederzuschmelzen. Die angewendeten Tiegel, aus Zettlitzer Kaolin und im schärfsten Porzellanfeuer gebrannten und dann ausgesuchten Neuroder Schiefer versagten dabei stets den Dienst. Hat man derartige Thone, die bei dieser höchsten Temperatur nicht mehr so dicht und porzellanartig sintern, wie der Zettlitzer Kaolin, sondern dabei noch etwas porös bleiben,

so mag man deren Feuerfestigkeit durch die Zahl 36 ausdrücken. — Man kann nun diese ursprünglich für andere Zwecke aufgestellte Scale auch zur Ermittelung der Feuerfestigkeit der Thone benutzen. Der hauptsächlichste Vortheil liegt in dem Umstande, dass sie jederzeit wieder mittels eines im Handel vorkommenden Thones herstellbar sind, was bei der Bischof'schen Scale nicht zutrifft. Zur Herstellung der jetzt angefertigten Kegel wird ein einheimischer Kaolin von derselben Zusammensetzung und derselben Feuerfestigkeit verwendet, der gleichfalls nahezu chemisch reine Thonsubstanz (1 Proc. Quarz) darstellt, ein Kaolin von Grünstadt i. Pf. Aber noch einen andern Vortheil bietet diese Scale vor der Bischof'schen. Sie würde nämlich Jedem zugänglich sein, und jeder Fabrikant könnte auf Grund derselben in der Lage sein, sich seine Feuerfestigkeitsprüfungen selbst auszuführen. Seger wird Vorsorge treffen, dass bei ihm im Laboratorium, wie es mit den früher benutzten Pyroskopenkegeln geschieht, stets auch für die Prüfung der Feuerfestigkeit der Thone hergerichtete Kegel vorräthig sind, so dass dieselben von ihm bezogen und dadurch eine Einheitlichkeit der Prüfung gewährleistet wird.

C. Otto[1]) verwendet zur Prüfung feuerfester Stoffe den Sefströmofen. Steinchen in den erforderlichen Grössen werden mit dem Hammer zurechtgehauen oder geformt. Von den Probesteinchen werden 4 Stück, und zwar von jeder der zu probirenden Sorten 2 Stück, im Seftströmofen auf eine feuerfeste Unterlage so gestellt, dass die zwei gleichen Stücke sich jedesmal kreuzweise gegenüberstehen. In der Wand des Seftströmofens sind ringsum etwa in halber Höhe der zu prüfenden Stücke 8 Düsen von 1 Centim. Durchmesser angebracht, durch welche der Wind eingeblasen wird. Die Hitze kann leicht so gesteigert werden, dass nach $^3/_4$ Stunden auch das feuerfeste Material zerstört und gänzlich zerflossen sein würde. Bei den Prüfungen wird natürlich so lange nicht gefeuert, sondern nur bis zu einer Zeit, in der eine der beiden Steinsorten voraussichtlich schon merklich angegriffen ist. Man kann demnach immer nur den Vergleich zwischen den Proben unter sich machen, und gilt die Feuerfestigkeit einer derselben, der bekannteren, als Maassstab. Die Einfachheit der Prüfung gestattet aber unschwer, beliebig viel Versuche anzustellen und hierdurch einen Ueberblick über beliebig viele Sorten zu gewinnen.

A. Heintz gibt den Probesteinchen quadratischen Querschnitt, so dass also die vier Steinchen zusammen im Grundriss ebenfalls ein Quadrat bilden. Damit sie während des Feuerns nicht so leicht vom Untersatz sich verschieben, ist ihre Standfläche in die Unterlage etwas versenkt, sodass sie hierin vertieft um so fester stehen. — Die eigentliche chemische, quantitative Analyse der Rohstoffe und feuerfesten Produkte hat ihren bestimmten, aber ebenso auch nur ihren begrenzten Werth. Die summarische analytische Angabe über gesammten Kieselsäure- und Thonerdegehalt hat nur beschränkten vergleichbaren Werth.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 446.

Wäre die Substanz durch und durch gleichartig, so würde diese summarische analytische Gehaltszahl in weitergehendem Sinne vergleichbar sein. Daher haben auch die zuweilen beanspruchten garantirten Gehalte an Kieselsäure und Thonerde nicht ausschlaggebende Bedeutung. Die specifische Brauchbarkeit feuerfester Produkte für bestimmte Zwecke ist die Function vieler verschiedener Faktoren. Mit der genauen Bestimmung der chemischen Beschaffenheit treffen wir immer nur einen oder einen Theil dieser Faktoren, nie das ganze Produkt, den Gesammtcharakter des betreffenden Materials.

H. Hecht[1]) mischte dagegen Grünstädter Kaolin mit Sand und Feldspath und kam so zu nachstehender Reihe:

Nr.	Zusammensetzung.
1	Al_2O_3 2 SiO_2
2	Al_2O_3 2,5 SiO_2
3	Al_2O_3 3 SiO_2
4	Al_2O_3 4 SiO_2
5	Al_2O_3 5 SiO_2
6	Al_2O_3 6 SiO_2
7	Al_2O_3 8 SiO_2
8	Al_2O_3 10 SiO_2
9	Al_2O_3 10 SiO_2 0,015 K_2O 0,035 CaO
10	Al_2O_3 10 SiO_2 0,042 K_2O 0,097 CaO

Die daraus hergestellten Normalkegel wurden nun mit dem Bischof'schen Normalthon VII (von Niederpleiss) und V (von Grünstadt) verglichen.

Darnach erscheint der Schmelzpunkt der einzelnen Kegel wohl geeignet, als Anzeichen für die Erreichung einer bestimmten Temperatur zu dienen.

Pyrometrische Versuche von P. Jochum[2]) mit Seger'schen Probekegeln in verschiedenen Thonbrennöfen ergaben, dass diese Kegel doch nicht so zuverlässig sind, um beim Brennen von Thonwaaren mit denselben bestimmte Temperaturen messen und erkennen zu können.

C. Bischof[3]) ist mit den Probekegeln nicht einverstanden. Bei den Kegeln wächst mit den höheren Nummern die Kieselsäure, während sich der Flussmittelgehalt vermindert. Hierzu kommt der noch wichtigere Umstand, dass die beiden Erhöhungsmittel der Schwerschmelzbarkeit, die Thonerde und Kieselsäure, eine verschiedene Stellung den Flussmitteln gegenüber einnehmen. Stellen sich doch diese beiden für sich höchstschwerschmelzbaren Stoffe, wie bekannt, in pyrometrischer Hinsicht keineswegs gleich. Wir wissen, dass die Thonerde ein absolutes Steigerungsmittel der Schwerschmelzbarkeit der Thone abgibt, dagegen ist die Kieselsäure nur ein relatives, d. h. letztere erhöht nur soweit die Schmelzbarkeit, als sie für sich als überaus schwerschmelzbarer Körper

1) Thonindustrieztg. 1888 S. 405; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 522.
2) Sprechsaal 1888 S. 19 u. 105.
3) Sprechsaal 1888 S. 106 u. 315.

sich behauptet, sie dient so lange als starres, unschmelzbares Skelett für den Thon oder eine Thonmischung; tritt sie aber mit Hülfe stärkerer Erhitzung in chemische Verbindung mit der Thonerde und bildet gar mit den Flussmitteln Doppelsilicate, so bewirkt dieselbe nicht nur, sondern befördert umgekehrt die Schmelzbarkeit des Ganzen und zwar, ausgenommen ein sehr bedeutender Ueberschuss, mit der grösseren Menge in um so ungleich stärkerem Maasse. Die Wirkung der Flussmittel auf die Schmelzbarkeit vermag nur die Thonerde, und in jeder Temperatur, auszugleichen; die Kieselsäure hingegen bringt bei genügend hoher Erhitzung das Gegentheil zuwege, und stehen sich also in dieser Beziehung Thonerde und Kieselsäure gegenüber. Setzt man zu einem Flussmittel enthaltenden Thon Kieselsäure, so treten in einem zur Bildung von Silicaten ausreichenden Hitzgrad die Flussmittel um so energischer in ihrer Wirksamkeit auf, so lange als die Kieselsäure Thonerde zu binden und Doppelverbindungen zu bilden vermag. Diese eigenthümliche Rolle der Kieselsäure als Erhöhungsmittel der Schwerschmelzbarkeit bis zu einem gewissen Punkte, dem aber in höherer Temperatur ein um so heftigerer Umschlag folgt, kommt um so auffallender der freien Kieselsäure, als feiner Sand oder als feines Pulver, zu. Es tritt der charakteristische Fall ein, dass derselbe Stoff, bedingt durch den veränderten Umstand (die höhere Erhitzung) gleichsam wie ein Segel auf einmal umklappt und nun der entgegengesetzten Wirkung unterliegt. Dieser Gegensatz ist wiederum um so gewaltiger bei einem mechanischen Gemenge wegen der alsdann erforderlichen höheren Erhitzung, der folgerichtig um so durchgreifender die Bildung leichtflüssiger und namentlich dünnflüssigerer Doppelverbindungen folgt. Das Erhöhungs- oder vielmehr Verzögerungsmittel wird zum Beförderungsmittel und je grösser die Verzögerung des Schmelzens, um so plötzlicher ist die Beförderung desselben, oder dasselbe Mittel, was das Schmelzen zurückhält, leistet auf der anderen Seite einen um so grösseren Vorschub dazu. — Wendet man diese Thatsache auf zwei sich folgende Seger'sche Kegel beispielsweise an, wovon der tiefer stehende A und der höher stehende H bezeichnet werde, und stellt dieselben in irgend einem Ofen etwa, wenn nicht weiter, um die Länge eines Kegels von einander auf einer Scharmotteplatte auf, so wird, so lange die Erhitzung so gering, dass sich der in der Kegelmasse vorhandene Quarz als solcher und damit auch das Ganze erhält, ganz unzweifelhaft der höhere Kegel H mit seinem grösseren Quarzzusatz um so mehr die Thonmasse vor einem Zusammenschmelzen bewahren; erhöht sich nun aber die Temperatur so weit, dass sich die bezeichneten chemischen und zunächst etwa die einfachen Verbindungen einstellen, und will es nun etwa der gewiss nicht seltene Zufall, dass der Kegel H an einer Stelle steht, wo infolge vermehrten Zuges eine verhältnissmässig nur wenig stärkere, aber zur Doppelsilicatbildung genügende Erhitzung stattfindet, so wird ebenso unfehlbar der höhere Kegel, welcher in derselben Zeiteinheit mehr Wärmegrade empfängt, widerstandslos zusammenschmelzen und begünstigt ihn seine höhere

Stellung nicht, sondern im Gegentheil befördert sie sein um so völligeres Niedergehen, da hier verhältnissmässig mehr Kieselsäure gegenüber den Flussmitteln zur Wirksamkeit kommt; während der Kegel A noch erst im Begriffe steht, Silicate und besonders Doppelsilicate zu bilden, und sich also noch aufrecht erhält. — Bischof empfiehlt statt dessen Gemische seines höchst- und niedrigstschmelzenden Thones zur Herstellung von Probekörpern.

Den Einfluss von Quarz, Feldspath und alkalischen Flussmitteln auf die Schmelzbarkeit der Kaoline untersuchte H. Hecht[1]); er vertheidigt die Normalkegel. — C. Bischof[2]) entgegnet scharf.

Leichtflüssige Massen für Feldspathporzellan empfiehlt H. Stein[3]), z. B. aus 230 Th. Sennewitzer Kaolin, 168 Th. Thon von Grossalmerode, 297 Th. Feldspath und 305 Th. Quarz.

Die Färbung von Porzellan und Glas im Scharffeuer bespricht Knapp und Seger[4]). Knapp bestreitet die Möglichkeit, Porzellan mit Eisen gelb oder bläulich zu färben. Bei Hochtemperaturen von einem gewissen Glühgrad aufwärts (Feuer des strengen Porzellans, der Glasöfen) färbt das Eisen jederzeit und schlechterdings nur grün und graugrün und zwar gleichgültig, ob Oxydations-, ob Reductionsfeuer oder sogar eine Atmosphäre von Sauerstoff obwaltet. Die Färbung ist lediglich eine Function der Glühtemperatur. Die Wirkungen von Oxydation und Reduction sollen damit keineswegs geleugnet, sie sollen lediglich auf ihr Gebiet, auf die Temperaturgrenze beschränkt werden, die ihr die Natur angewiesen hat. Seger bestreitet dieses; seiner Ansicht nach ist zu berücksichtigen, dass Porzellan nicht wie Glas weissglühend aus dem Ofen gezogen wird, sondern dass es in demselben langsam abkühlt, dass diese Abkühlung unter dem Einflusse einer stark oxydirenden Atmosphäre stattfindet.

Ueber Porzellan und Glasuren bringen Ch. Lauth und G. Dutailly[5]) werthvolle Abhandlungen.

Das Weichporzellan, porcélaine tendre, wurde zuerst in Rouen im 17. Jahrh. hergestellt, seit 1756 in Sèvres. Nach Auffindung der Kaolinlager bei Alençon und St. Yrieix ging Sèvres zu Hartporzellan über und gab 1800 die Herstellung des Weichporzellans ganz auf. Wegen der Schönheit und Bildsamkeit des Stoffes verdient dasselbe aber dennoch Beachtung, es war nur bisher der ungemein grosse Ausschuss von 70 bis selbst 90 Proc., bedingt durch die Unsicherheit in der Zusammensetzung der Rohstoffe, die Ursache, dass die Herstellung

1) Thonindustrieztg. 1888 S. 73.
2) Thonindustrieztg. 1888 S. 211.
3) Sprechsaal 1888 S. 843.
4) Chemikerztg. 1888 S. 184, 426, 563 u. 641; Thonindustrieztg. 1888 S. 201 u. 297.
5) Bullet. de la soc. chim. 49 S. 429, 584, 596; 52 S. 221; Monit. scient. 1888 S. 513 u. 1017; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 572.

desselben nicht wieder eingeführt wurde. Man verwandte s. Z. eine Fritte aus

Sand von Fontainebleau .	60,00 Th.
Salpeter	21,78
Seesalz	7,22
Alaun	3,66
Alicantesoda	3,66
Gyps	3,66

Dieselbe wurde gemahlen, mit 25 Proc. Kreide gemischt, feinst geschlämmt und die Masse mit Schmierseife und Pergamentleim geformt. Nach dem Bisquitbrand wurden sie mit einer Glasur überzogen, welche durch Schmelzen von

Bleiglätte	38
Sand	37
Quarz	11
Potasche	15
Soda	9

hergestellt war, und dann nochmals gebrannt. Eine Fritte von 1760 (I) und zwei 1852 u. 1853 in genau derselben Weise hergestellte Fritten (II u. III) hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kieselsäure	89,60	91,30	85,10
Thonerde und Eisenoxyd .	1,50	1,20	1,00
Kalk	3,00	2,50	2,50
Magnesia	0,12	0,12	0,30
Alkalien	6,00	4,88	11,10

Diese grossen Unterschiede erklären sich daraus, dass beim Fritten — je nach der Temperatur — mehr oder weniger Alkalien verflüchtigt und beim Schlämmen verschiedene Stoffe gelöst wurden. — Das alte Weichporzellan hat dementsprechend keine einheitliche Zusammensetzung, wie nachfolgende Analysen von Salvetat zeigen:

	Kieselsäure	Thonerde	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Alkalien	Glühverlust
Sèvres . .	72,00	3,00	—	15,00	Spur	8,10	2,00
Sèvres . .	76,00	3,00	—	15,60	—	6,00	—
Sèvres . .	78,36	1,00	—	12,75	—	6,46	—
Saint-Amand	77,30	7,10	—	10,75	—	5,00	—

Es wurde daher aufgegeben, dieses Porzellan wiederherzustellen, vielmehr wurde versucht eine Masse herzustellen, welche schön milchig durchscheinend wurde und eine gute Glasur aufnimmt. — Als möglichst unlösliche Alkaliverbindung wurde schliesslich Stas'sches Glas gewählt aus:

Sand	77,00
Soda	8,50
Salpeter	16,50
Kreide	18,40

welches enthält:

Kieselsäure	77,0
Natron	7,7
Kali	5,0
Kalk	10,3

Am besten ist folgende Masse:

Sand von Fontainebleau	49,02
Stas'sches Glas	27,45
Kreide	16,66
Weisse Erde von Dreux	6,86

entsprechend:

Kieselsäure	80,31
Thonerde	2,62
Kalk	13,27
Alkalien	3,80

Das bei etwa 1300° erbrannte Bisquit ist sehr weiss, schön durchscheinend, und nimmt gut Glasuren an. — Beim Brennen muss die Hitze des Ofens langsam gesteigert werden, etwa 32 Stunden Kleinfeuer und 8 Stunden Grossfeuer. Beim Auslesen der Stücke eines Ofens muss jedes, welches Spuren von Anrauchen zeigt, verworfen werden, da die Glasur sich unfehlbar beim Brennen, in Folge der Einwirkung der reducirenden Stoffe in der Grundmasse auf das Bleioxyd, schwärzt. — Stücke, welche nicht vollständig gar gebrannt erscheinen, müssen nochmals gebrannt werden, sonst springen sie beim Einbrennen des Schmelzes in der Muffel leicht in Stücke. Die Glasur besitzt die folgende Zusammensetzung:

Sand	36,98
Mennige	38,44
Soda	8,76
Salpeter	15,82

Türkisschmelz wurde dargestellt aus:

Sand	47,14
Mennige	23,58
Kohlensaurem Natron	11,79
Salpeter	12,76
Kupferoxyd	4,71

Zum Auftragen der Glasur auf das Porzellan empfiehlt sich das alte in Vincennes üblich gewesene Verfahren des Besprengens, vielleicht auch das sogen. Einblasen. Hierbei ist die Anwendung jedes Klebstoffes, z. B. Fett, Terpentinöl, Glycerin oder Gummi zu vermeiden; die Glasur schmilzt, noch ehe sie vollständig verbrannt sind, und hüllt dann reducirende Stoffe ein, welche die Grundmasse und die Deckschicht schwärzen. — Der auf weisse Glasur aufgetragene Türkisschmelz zeigt einen schöneren Ton, als der unmittelbar, ohne Zwischenschicht, auf das Biscuit aufgetragene Schmelz.

Eine gute Glasur soll auf Biscuit einen gleichmässigen, durchsichtigen Ueberzug hervorbringen, ohne Blasen, Häutchen und matte Theile, welcher gleichmässig fest an dem Grunde haften und endlich die

zum Färben nothwendigen Sätze in der Muffel ohne Veränderung tragen muss. Jedes Porzellan besitzt einen besonderen Schmelz- und Ausdehnungscoëfficienten und erfordert somit die Bereitung entsprechender Glasuren. Schmilzt man färbende Oxyde und andere Verbindungen, welche ohne Zersetzung und Verflüchtigung bis zum Porzellanschmelzpunkt erhitzt werden können, mit den Glasuren zusammen, so erhält man gefärbte Ueberzüge. — Die für Hartporzellan verwendeten Glasuren sind als Verbindungen anzusehen von einem Thonerdesilicat mit einem oder mehreren Alkali-, alkalischen Erd- oder Metallsilicaten. Indem man die Zusammensetzung und die Mengen dieser Silicate verändert, erhält man Silicatgemische mit verschiedenen Schmelzpunkten und Ausdehnungen; die verhältnissmässig einfach zusammengesetzten wurden ausgewählt und in dieselben nach und nach nichtfärbende Basen eingeführt, deren Anwendung in der Industrie möglich ist. Diese Gemische wurden in Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit als Glasuren mit einander verglichen. — Die Schmelzversuche ergaben folgende Reihenfolge der dabei benutzten Basen unter Berücksichtigung der Schmelzbarkeit mit Thonerdesilicat:

	Mol.-Gew.	
Kali	94,3	Alkalien
Natron . . .	62,1	
Baryt . . .	153,2	alkal. Erden
Strontian . .	103,5	
Kalk	56,0	
Magnesia . .	40,0	
Zinkoxyd . .	81,0	Metalloxyd.

In jeder Gruppe bringt die Base mit dem höchsten Mol.-Gewicht die beste Schmelzbarkeit hervor. Diese Thatsache findet auch bei den Metalloxyden die Bestätigung; obwohl nur mit Zinkoxyd Versuche angestellt sind, so ist es doch bekannt, dass Bleioxyd die Schmelzbarkeit bedeutend mehr erhöht wie Zinkoxyd. — Im Allgemeinen ist nachgewiesen, dass innerhalb der Grenzen, in denen die Zusammensetzungen der Mischungen geändert wurden, die Schmelzbarkeit zunimmt, wenn das Verhältniss der Thonerde zu der zweiten Base und ausserdem der Säuregehalt abnimmt; allerdings ist diese Regel nicht unbeschränkt anzuwenden, und für jede der versuchten Basen muss ein Werth des Verhältnisses „nichtfärbende Base : Thonerde“ einem Maximum der Schmelzbarkeit für einen bestimmten Säuregehalt entsprechen. Der Kalk liefert z. B. eine bei der Versuchstemperatur schmelzbare Glasur, trotzdem erhält man für „Kalk : Thonerde = 0 : ∞“ einerseits Thonerdesilicat und andererseits Kalksilicat, beides gleich unschmelzbare Verbindungen. Es ist daher ersichtlich, dass ein Werth des genannten Verhältnisses dem Maximum der Schmelzbarkeit entsprechen muss. Dieser Werth ist um so kleiner, je geringer die Schmelzbarkeit des einfachen Silicates durch die betreffende Base erhöht wird und beträgt z. B. für Magnesia 2 und für Kalk über 3. — Für Silicate, in denen 2 Basen mit Kieselsäure und Thonerde vereinigt sind, wurde festzustellen versucht, ob der Schmelzpunkt geringer, gleich oder höher sei, als das Mittel der

Schmelzpunkte der beiden einbasischen Silicate. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass Mischungen gleicher Theile von 2 einfachen Silicaten in derselben Weise wie diese behandelt wurden. Man suchte hierzu hauptsächlich die Silicate aus, welche sich als brauchbar zu Glasuren erwiesen hatten. In der Formel $mAl_2O_3, nB', pB'', qSiO_2$ bezeichnen B' und B'' die beiden Basen, während für die veränderlichen Faktoren m, n und p meistens der Werth 1 und für q = 9 zu setzen ist. — Bei Mischungen mit alkalischen Basen kann nur Kali und Natron in Frage kommen. Mit Hülfe der Fritten erzeugte Glasuren sind unbrauchbar. Ausserdem wurden kali- und natronhaltige Mischungen mit Hilfe von Feldspath hergestellt, und zwar in der Weise, dass bei wechselndem Säuregehalt das Verhältniss der Basen durch die Formel $7Al_2O_3, 6NaKO$ ausgedrückt wird.

	A : B	Feldspath	Kaolin	Sand	SiO_2	Al_2O_3	K Na } O
1	3,6	85,70	1,42	14,18	69,92	18,13	11,95
2	4,0	„	„	21,96	72,09	16,83	11,09
3	4,4	„	„	29,74	73,95	15,70	10,35
4	4,8	„	„	37,52	75,50	14,69	9,11
5	5,2	„	„	45,56	77,08	13,81	9,11
6	5,6	„	„	53,07	78,33	13,07	8,60

Nur Probe 1 war genügend. Die Schmelzbarkeit nahm von 1 bis 6 zu. Zu bemerken ist, dass der Pegmatit, welcher in Sèvres als Glasur für Porzellan verwendet wird, welches bei 1525° schmilzt, seiner Zusammensetzung nach zwischen 1 und 2 gehört. Hieraus ist ersichtlich, dass man mit Hilfe von Feldspath nur Thonerde-Alkali enthaltende Glasuren für Porzellan herstellen kann, welche wenigstens bei 1450° schmelzen. Für Porzellane mit niederen Schmelzpunkten ist man gezwungen, eine unlösliche Base, z. B. Kalk (Kreide), in die Mischungen einzuführen, um die Verwendung von Fritten vermeiden zu können. — Mischungen mit einer alkalischen und einer alkal. Erdbase konnten nur vermittels Fritten hergestellt werden; sie sind im Allgemeinen in der Technik nicht zu verwenden. Bei Anwendung grosser Vorsicht in der Herstellung der Fritten gelang es allerdings, mit Kalk, Baryt oder Strontian und Kali oder Natron brauchbare Glasuren zu erschmelzen. Dahingegen gaben Magnesia und Zinkoxyd unter gleichen Bedingungen nicht genügend schmelzbare Verbindungen. — Von Mischungen mit zwei alkalischen Erdbasen sind nur die Ergebnisse mitgetheilt, welche sich auf die Silicate von der Formel $Al_2O_3, B_,B_{,,}, 9SiO_2$ beziehen. $B_,$ und $B_{,,}$ bezeichnen gleiche Mengen von Kalk, Magnesia, Baryt und Strontian. Die Glasuren hatten die folgende proc. Zusammensetzung:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	SrO
1	73,21	13,73	7,62	5,44	—	—
2	63,47	11,91	6,60	—	18,02	—
3	67,35	12,64	6,99	—	—	12,92
4	64,69	12,14	—	4,81	18,36	—
5	68,79	12,90	—	5,12	—	13,19
6	60,73	11,39	—	—	17,24	11,61

Die Glasuren waren im Allgemeinen bei der Versuchstemperatur nicht vollständig geschmolzen. 1 hatte mit Schmelzen begonnen, blieb matt und undurchsichtig; 2 war durchscheinend, aber nicht ganz klar; 3 war gut, nur noch nicht vollständig klar; 4 war matt wie 1; 5 war nicht durchscheinend und kaum geschmolzen; 6 war geschmolzen, aber nicht durchscheinend. — Von Mischungen, welche eine alkalische Erdbase und Zinkoxyd enthalten, enthielten die Proben gleiche Aeq. Thonerde, Zinkoxyd und der alkalischen Erdbase. Die proc. Zusammensetzung der Glasuren war:

	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	
1	69,34	13,01	10,44	+ 7,21 CaO
2	70,81	13,28	10,65	+ 5,26 MgO
3	61,65	11,57	9,28	+ 17,5 BaO
4	65,37	12,26	9,53	+ 12,54 SrO

Mischung 1 fing an durchsichtig zu werden und schien viel leichter schmelzbar zu sein, als das entsprechende Silicat, in welchem Zinkoxyd durch Magnesia ersetzt ist; 2 war nur zusammengebackt und nicht geschmolzen; 3 fing an klar und durchsichtig zu werden; 4 fing an zu schmelzen, war weder klar noch durchscheinend. — Die Schmelzpunkte dieser zusammengesetzten Silicate scheinen im Allgemeinen dem Mittel der Schmelzpunkte der betreffenden einfachen Silicate zu entsprechen, besonders dann, wenn 2 Basen derselben Gruppe vereinigt waren; die Schmelzbarkeit überstieg das Mittel bei den Silicaten mit Basen verschiedener Gruppen. Obwohl die Silicate $Al_2O_3, 2MgO, 9SiO_2$ und $Al_2O_3, 2ZnO, 9SiO_2$ bei der ersten Versuchsreihe fast die gleiche Schmelzbarkeit zeigten, so unterschieden sich in dieser Beziehung Mischungen derselben in gleichen Verhältnissen mit dem Kalksilicat $Al_2O_3, 2CaO, 9SiO_2$; das Zinkoxyd-Kalksilicat war viel leichter schmelzbar, als das Magnesia-Kalksilicat. — Versuche mit Silicaten, in denen mehrere Basen mit der Kieselsäure und Thonerde vereinigt sind, zeigten, dass die Mischungen, welche Alkali enthalten, die klarsten und durchsichtigsten Flüsse ergeben. Einige der Mischungen, welche nur Kalk enthalten, waren auch gut geschmolzen, jedoch stets etwas trübe und undurchsichtig. — Die Verwendung von Fritten zur Einführung der Alkalien in die Glasuren ist nicht zu empfehlen, und da Pegmatit oder Feldspath die Schmelzbarkeit derselben verringern, so muss diesen Mischungen, um sie für normal schmelzendes Porzellan gebrauchen zu können, noch eine andere Base, nämlich Kalk, zugesetzt werden, welche die Schmelzbarkeit erhöht. Erhöht man den Thonerde- oder Kieselsäuregehalt der Mischungen auf Kosten der übrigen Bestandtheile, bei denen das gleiche relative Verhältniss beibehalten wird, so nimmt die Schmelzbarkeit ab, welche anderseits zunimmt, wenn die Menge der Kieselsäure oder Thonerde in der gleichen Weise verringert wird. Verringert man die Thonerde zu Gunsten der Kieselsäure und lässt die Mengen der andern Basen unverändert, oder wenigstens im gleichen Verhältniss abnehmen, so kann man Mischungen erhalten, welche leichter schmelzen als die,

von denen man ausging. In den folgenden Proben aus Pegmatit, Sand und Kreide:

Nr.	SiO_2	Al_2O_3	KNaO	CaO
1	69,10	13,98	8,55	8,37
2	69,68	13,62	8,33	"
3	70,30	13,25	8,11	"
4	70,83	12,91	7,89	"

ist der Kalkgehalt fest, während die Kieselsäure zunimmt und Thonerde und Alkalien abnehmen. Probe 4 mit dem grössten Kieselsäure- und geringsten Thonerdegehalt schmilzt am leichtesten, nämlich gegen 1350°. Eine Mischung von der Zusammensetzung

Nr.	SiO_2	Al_2O_3	KNaO	CaO
5	75,08	12,23	7,48	5,19

schmolz bei derselben Temperatur. Es geht hieraus hervor, dass der Thonerdegehalt die Schmelzbarkeit der Glasur bedeutend mehr beeinflusst, als die Kieselsäure. Die aus 5 erschmolzene Glasur hat fast denselben Kieselsäuregehalt, wie der in Sèvres verwandte Pegmatit, dessen Schmelzpunkt durch Zusatz von 2 Proc. Kalk für 2 Proc. Thonerde etwa um 150° erniedrigt wurde. Es erklärt sich hieraus, dass Glasuren, welche bis zu 78 Proc. Kieselsäure enthalten, bei verhältnissmässig niederen Temperaturen schmelzen können, welche unter dem Erweichungspunkt des schwer schmelzenden Porzellans von Sèvres liegt. Diese Glasuren sind im Allgemeinen solchen von gleicher Schmelzbarkeit aber grösserer Basicität vorzuziehen, da sich in diesen die Alkalien mit verhältnismässig grossen Mengen nicht flüchtiger Basen, Thonerde und Kalk vereint befinden, bei hoher Temperatur durch dieselben in den Verbindungen mit Kieselsäure ersetzt werden und sich theilweise verflüchtigen, wodurch Blasen und Narben entstehen. Verwendet man daher sehr basische Mischungen, so muss das Alkali fast vollständig durch eine nicht flüchtige Base, z. B. Kalk, ersetzt werden. Ueber die Mängel dieser Glasuren ist schon berichtet. — Wurde der Kalk durch Magnesia, Baryt, Strontian oder Zinkoxyd ersetzt, so gelang es bei der Versuchstemperatur klar schmelzende Glasuren zu erhalten; die Mengen dieser Basen sind verschieden nach der Schmelzbarkeit ihrer Silicate, sie entsprechen durchaus nicht ihren Aequivalentverhältnissen. — Bei Versuchen mit Zinkoxyd vereinigte man dasselbe mit sehr basischen Silicaten und erhielt Schmelzen, welche nach dem Erkalten mit kleinen prismatischen Krystallen durchsetzt waren. Diese sind häufig zu Kreuzen vereinigt und bringen eine gute Wirkung hervor, welche noch erhöht werden kann, indem man die Krystalle durch Metalloxyde färbt. Je langsamer die Erkaltung vor sich geht, je grösser werden die Krystalle. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Mischung aus 55,6 Th. Pegmatit, 16 Th. Sand, 4,4 Th. Kaolin, 11 Th. Kreide und 18 Th. Zinkoxyd erhalten, welche geschmolzen die folgende Zusammensetzung hatte:

Kieselsäure	57,49
Thonerde	11,68
Alkalien	6,12
Kalk	6,72
Zinkoxyd	18,00

Im Allgemeinen konnten nur dann brauchbare Glasuren verschmolzen werden, wenn das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen nicht über die Grenzwerthe 3 und 5,5 hinausging. — Es scheint festzustehen, dass bei allen Glasuren, welche mit Hülfe derselben Basen erhalten und bei gleicher Temperatur geschmolzen sind, ein einfaches Verhältniss besteht zwischen der Basicität und dem Thonerdegehalte, welches mit genügender Genauigkeit durch die Gleichung: $A \times B = \text{const.}$ ausgedrückt werden kann. A ist der Thonerdegehalt und B das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen. Anderseits besteht für jedes Porzellan von gegebener Zusammensetzung ein Thonerde-Maximum und -Minimum, welche für Glasuren nicht überschritten werden dürfen. — Zum Schluss dieser Versuche mit nichtfärbenden Oxyden wurden Borate, Fluoride und Phosphate in die Silicate eingeführt. Mit Hülfe von borsauren Alkalien erhielt man gute Glasuren, welche weniger Thonerde als die entsprechenden Silicate enthalten, leicht schmelzen und zur Herstellung gefärbter Glasuren verwendet werden. Mit borsaurem Kalk wurden auch gute Resultate erhalten. Die Glasur war klar geschmolzen und enthielt keine Risse. Man vermischte 50 Th. Kalkborat, 35 Th. Sand und 35 Th. Thon. Fluorcalcium erhöht die Schmelzbarkeit mehr als die entsprechende Menge Kalk und gibt vollständig klare Glasuren, in denen sich die färbenden Oxyde leichter auflösen als in den Kalkmischungen. Eine gute Glasur entstand aus 26 Th. Fluorcalcium, 52 Th. Sand und 30 Th. Kaolin. Kryolith konnte nicht verwandt werden, da die damit bereiteten Mischungen stets spritzten, selbst dann, wenn der Gehalt nur 2 bis 3 Proc. betrug. — Bei Verwendung von Phosphaten wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Gefärbte Glasuren: Ersetzt man in einer nicht gefärbten Glasurmischung passende Theile der Basen durch ein oder mehrere Metalloxyde, welche mit Kieselsäure gefärbte Verbindungen bilden können, oder fügt man zu der Glasur eine gefärbte Verbindung, welche sich in derselben auflösen kann, so erhält man gleichmässig gefärbte Glasuren. Die Chinesen haben dieselben seit alten Zeiten angewandt. Die gefärbten Glasuren unterscheiden sich von den Farben und den gefärbten Pasten durch ihre Durchsichtigkeit und Schmelzbarkeit. Die Farben und die Pasten sind undurchsichtig und ohne Schein, da sie nur durch die nichtgefärbten Glasuren glänzen, worauf sie aufgetragen sind. Die gefärbten Glasuren sind durchsichtig und glänzend; die Lichtstrahlen brechen sich darin wie in Edelsteinen. Brongniart hat bereits früher eine grosse Anzahl gefärbter Glasuren in die Technik eingeführt und zwar für schwer schmelzendes Porzellan; mit Ausnahme von dem Blau von Sèvres und dem Schildpatt-Braun (écaille) sind sie aber alle ausser

Gebrauch. Es hängt dies mit der Schwierigkeit zusammen, Glasuren herzustellen, welche den Temperaturen der Porzellanöfen widerstehen; nur wenige Oxyde können diese Hitze ohne Verflüchtigung und das Weiss des Porzellans zu färben aushalten. Anderseits erleiden viele der zum Färben nothwendigen Oxyde Veränderungen durch Oxydation wie durch Reduction. Diese Schwierigkeiten sind nun durch Verwendung leichter schmelzender Porzellane überwunden, und mit Benutzung des Verfahrens der Chinesen lässt sich eine vollständige Scale gefärbter Glasuren herstellen. — Am häufigsten fügt man das betreffende Oxyd zu der gewöhnlichen Glasurmischung hinzu; da jedoch die Metalloxyde im Allgemeinen die Schmelzbarkeit der Mischungen verändern und Haarrisse veranlassen, so müssen diese Wirkungen durch eine Aenderung im Verhältniss der anderen Basen in der Glasur ausgeglichen werden. So ändert man in der gew. Kalkglasur den Kreidegehalt in der Weise, dass z. B. für

8 Th.	Urannitrat . . .	4 Th. Kreide
5 „	Kobaltoxyd . .	5 „ „
8 „	Eisenoxyd . . .	4 „ „
8 „	Braunstein . .	4 „ „
4 „	Kupferoxyd . .	4 „ „

entfernt werden. Chromoxyd, Chromate und die Verbindungen, welche die Pinckfarbe hervorbringen, werden den Mischungen zugesetzt, ohne dass der Kalkgehalt geändert wird. — Ausser der einfachen Mischung können die färbenden Oxyde u. dgl. auch durch Fritten in die Glasuren eingeführt werden. Dies Verfahren wird am meisten angewandt; man frittet einen Theil der Glasurmischung mit dem Farbstoff und fügt den Rest später durch einfaches Mischen hinzu. — Ausser der chemischen Zusammensetzung sind auch die physikalischen Eigenschaften, die Plasticität u. dgl. der gefärbten Glasurmischungen für die Anwendung von grosser Wichtigkeit. Wurden die Glasuren in Wasser vertheilt einfach auf die betreffenden Gegenstände aufgetragen, so war das Ergebniss nach dem Brennen ein schlechtes. Lauth und Dutailly wandten das bei den Chinesen gebräuchliche Verfahren an, indem sie das in Wasser vertheilte Pulver auf die Gegenstände aufstäubten mit Hülfe eines einfachen Zerstäubers, bestehend aus 2 senkrecht zu einander stehenden Röhren, von denen die eine in dem Gefäss steckte, worin sich die Glasurmischung befand, während durch die andere Luft mit einem Druck von 25 Centim. Quecksilber eingeblasen wurde. Der mit der Glasur zu versehende Gegenstand befindet sich auf einer Drehscheibe, welche in Bewegung gesetzt wird, während der Zerstäuber höher und tiefer gestellt werden kann. Es ist vortheilhaft, die Glasur in dünnen Lagen aufzustäuben und erst allmählich die Dicke der Schicht zunehmen zu lassen. Man stellt zu diesem Zwecke den Zerstäuber 30 bis 40 Centim. von dem Gegenstand auf, verwendet eine concentrirte wässerige Mischung und lässt jede Lage trocknen, bevor weiter aufgestäubt wird. Zur Erlangung vollständig gleichmässiger Schichten ist dann nur die Verwendung eines immer

gleich starken Luftstromes nothwendig. Die Schönheit der Farbe und der Glanz der Glasur nehmen mit der Dichte zu, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass ein Uebermaass derselben leicht Risse verursachen kann. — Die gelben Glasuren werden mit Hülfe von Uranverbindungen hergestellt, indem man am einfachsten einen Theil der Mischung mit dem Nitrat frittet. Der Gehalt daran darf 8 Proc. nicht übersteigen, sonst werden die Schmelzen nicht gelb, sondern schwarz. Für je 8 Th. Urannitrat ist die Kreidemenge der Mischung um je 4 Th. zu verringern. Fügt man derselben ausserdem noch 1,28 Proc. Manganoxyd und 0,32 Proc. Eisenoxyd hinzu, so wird die Stärke des Gelbs erhöht. Die mit Fluorcalcium bereiteten Mischungen geben schönere und stärkere gelbe Töne als die, welche nur Kalk enthalten, ausserdem werden die ersteren nicht so leicht schwarz. Eine nur schwach gefärbte Glasur mit schönem Elfenbeinton erhält man aus

90 Th. gewöhnlicher Glasur
5 „ 8proc. Urannitratglasur
4 „ 8proc. Braunsteinglasur.

Die Uranglasuren müssen bei Luftzutritt geschmolzen werden; sie sind für reducirende Gase sehr empfindlich und werden durch diese leicht schwarz. — Die blauen Glasuren werden durch Kobaltoxyd gefärbt. Für das schwer schmelzende Porzellan von Sèvres brauchte man davon 15 bis 16 Proc., für das neue verwendet man Glasuren mit nur 5 Proc. Verschiedene Abstufungen der Farbe erhält man durch Anwendung von Metalloxydmischungen, z. B. von gleichen Theilen Kobaltoxyd und Eisenoxyd oder Uranoxyd; oder von 5 Proc. Manganoxyd und 1,25 Proc. Eisenoxyd auf 3 Proc. Kobaltoxyd; Chrom und Kobalt, als chromsaures Salz in Mengen von 1,5 bis 2 Proc., erzeugen schön grünblaue Töne. — Die kalkhaltigen Glasurmischungen können im Allgemeinen verwandt werden, für Kobaltchromat wählt man aber besser Alkalisilicate, da diese die Schönheit der Farbe erhöhen; die Zinkoxydmischungen geben allein mit Kobaltoxyd schön blau gefärbte Glasuren, welche aber leicht undurchsichtig werden. Beim Schmelzen hat man die betreffenden Stücke an die Stellen des Ofens zu bringen, wo die Flammenbewegung lebhaft ist. — Für die rothen Glasuren sind Pinckfarben zu verwenden. Man erhält diese nach den Angaben von Malaguti durch Erhitzen einer Mischung von 100 Grm. Zinnoxyd und 34 Grm. Kreide, welche mit einer 3 bis 4 Grm. enthaltenden Kaliumbichromatlösung benetzt sind. Die Pinckfarbe wird der gewöhnlichen Kalkglasurmischung bis zu 8 Proc. hinzugesetzt, ohne die Kreidemenge zu vermindern. Die Schmelze ist zuweilen nicht vollständig durchsichtig, aber sehr glänzend. Die Schmelzgründe, welche Alkalien enthalten, verändern Pinck und vermindern die Stärke der Farbe. Bei dem Schmelzen ist zu hohe Temperatur und die reducirende Flamme zu vermeiden. — Zuweilen wurde die Bildung rother Farben auf Gegenständen beobachtet, welche mit einer Zinnglasur versehen waren und in deren Nähe beim Einschmelzen Chrom enthaltende Glasuren vorhanden waren. Ein Theil des letzteren hat sich verflüchtigt

und die Entwickelung der Farbe veranlasst. Die gleiche Farbe erhielt man durch 2 Proc. Chromoxyd in Zinkglasuren. — Eine sehr schöne rothe, durchsichtige Glasur entsteht aus der mit 1 Proc. Goldchlorür versetzten gewöhnlichen Mischung nach dem Fritten.

Kupferrothe Porzellanglasur wird auf Sèvres-Porzellan erhalten durch folgendes Gemisch:

Pegmatit	31,17 Proc.
Sand	36,37 „
Borax (geschm.)	12,98 „
Natriumcarbonat	4,76 „
Baryumcarbonat	10,39 „
Zinkoxyd	4,33 „

entsprechend der Zusammensetzung:

Kieselsäure	61,02 Proc.
Thonerde	5,85 „
Alkalien	10,72 „
Baryt	8,42 „
Zinkoxyd	4,51 „
Borsäure	9,48 „

Das Gemenge wird mit 5 Proc. Kupferoxyd und 2,5 Proc. Zinnoxyd gemischt aufgetragen und mit reducirender Flamme gebrannt. Seladongrüne Glasuren werden mit Eisenoxydul in reducirender Flamme erhalten. — Eine violette Schmelze erhält man aus einer Mischung von 10 Th. der 8proc. Pinckglasur und 1 Th. der 5proc. Kobaltoxydglasur bei mässigem Feuer und gutem Luftzug. — Die grünen Farben werden durch Kupfer oder Chrom erzeugt. Ein Zusatz von 5 Proc. Kupferoxyd färbt die kalkhaltigen Glasuren schön klar, wenn die Kreide um das Gewicht des zugemischten Oxyds verringert wird. Man schmilzt in einer oxydirenden Atmosphäre, um eine Reduction und die Bildung von Roth zu vermeiden. Mit alkalihaltigen Glasuren erhält man blaugrüne Töne, rein grüne mit Kalk-Magnesia- und Zinkglasuren. — Chromoxyd wird in Mengen von 2 Proc. den kalkhaltigen Mischungen zugesetzt; den Kreidegehalt braucht man nicht zu verändern. Die Schmelze ist vollständig durchsichtig, der Ton ein wenig matt und bei Licht erscheint er grau. Die Glasuren, welche Alkalien oder Chlorcalcium enthalten, geben mit Chrom schöner gefärbte Schmelzen als die gewöhnlichen Kreidemischungen; der Zusatz an Chromoxyd darf 5 Proc. nicht übersteigen. Die Chromgläser erhalten in der Reductionsflamme oder den neutralen Theilen einen reineren Ton als in der oxydirenden Flamme, welche dem Grün einen gelblichen Stich verleiht. Mit Chrom und Kupfer zusammen erhält man sehr schöne reine Töne. Es wurden 3 Proc. Kupferchromat den Mischungen zugesetzt, der Kalkgehalt aber nicht geändert. — Meergrün erhält man durch Eisen unter Anwendung der reducirenden Flamme. In einer oxydirenden Atmosphäre bringen die folgenden Gemenge gleiche Töne hervor: 1,5 Proc. Kupferoxyd und 0,2 Proc. Kobaltoxyd; ferner 3 Proc. Kupferoxyd, 5 Proc. Eisenoxyd und 5 Proc. Zinnoxyd. Durch Hinzufügen von Chrom wird die Stärke

der Farbe erhöht. — Braune Glasuren können durch verschiedene Oxyde in den verschiedensten Abstufungen erhalten werden. Braunstein in Mengen von 4 bis 8 Proc. erzeugt hellbraun in Kalk- und rothbraun in Alkaliglasuren. Fügt man einer 8proc. Braunsteinmischung noch 4 Proc. Eisenchromat hinzu, so wird die Stärke der Färbung bedeutend erhöht, verringert man in der gleichen Mischung den Eisenchromatgehalt auf 3 Proc., so entsteht ein gelbbrauner Ton. Titan und Wolfram erhöhen die Stärke der durch Mangan und Eisen erhaltenen Farben, vermindern jedoch deren Durchsichtigkeit. Die besten Ergebnisse erhält man mit Glasuren, welche Alkalien oder Fluorverbindungen enthalten. Alle verlangen reducirendes Feuer. — Auf dem schwer schmelzenden Porzellan stellt man mit Hülfe von Mangan und Eisen braunrothe sog. „écaille"-Glasuren her. Um den gleichen Ton bei dem neuen Porzellan zu erlangen, schmilzt man 40 Th. Sand, 20 Th. Fluorcalcium, 32 Th. Mangansuperoxyd und 8 Th. Eisenoxyd, pulvert die Schmelze und trägt das Pulver unter der farblosen Glasur auf den betr. Gegenstand auf und schmilzt es bei starkem Feuer und lebhafter Flamme ein. — Nickelverbindungen bringen braungraue Färbungen hervor, welche wenig Beachtung verdienen. — Schwarz wird auch mit Gemischen färbender Stoffe hervorgebracht, die Menge derselben hängt von den beabsichtigten Tönen ab. Nur Uran allein erzeugt direkt schwarz; man versetzt die Kalkglasurmischung mit 10 Proc. Urannitrat, vermindert den Kreidegehalt um 5 Proc. und erhitzt in der reducirenden Flamme. Gewöhnlich verwendet man die folgenden Mischungen:

	Blau-schwarz	Grün-schwarz	Braun-schwarz
Eisenchromat, calcin.	6	4	3
Kobaltchromat (gefällt)	3	2	—
Kobaltoxyd	4	—	2
Manganhyperoxyd	—	4	6
Eisenoxyd	—	—	2

Diese Glasuren überdeckt man vortheilhaft mit einer dünnen Schicht nicht gefärbter Glasur, da sonst leicht beim Erkalten des starken Oxydgehaltes wegen Ausscheidungen stattfinden. Wird der Chromatgehalt der Mischungen erhöht, so erhält man schlechte Ergebnisse. — Ohne Erfolg wurden die Verbindungen anderer Metalle versucht, welche, wie z. B. Cer, Vanadin, Didym, Molybdän u. dgl., vor dem Löthrohr gefärbte Perlen ergeben. — Die gefärbten Glasuren, von denen bis jetzt gesprochen wurde, haften wie die gewöhnlichen ungefärbten gleichmässig fest an dem Porzellan an. In andern Fällen, z. B. bei Türkisblau und Violett, erhält man nur bei Verwendung stark alkalihaltiger und wenig thonreicher Glasurmischungen gleiche Resultate. — Es gelang eine türkisblaue Glasurmischung zusammenzustellen, welche bei dem neuen Porzellan verwandt, hübsche Haarrissverzierungen (craquelé) lieferte. Die Mischung muss thonerdefrei sein, darf auch kein Zinkoxyd, Magnesium- oder Calciumoxyd enthalten, sondern ausser Alkalien nur Baryt. Der Kieselsäuregehalt ist sehr gross, die Menge der Alkalien

möglichst klein, so dass das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basen 5,4 beträgt. Ausserdem muss die Natronmenge 2,5mal so gross sein wie die Kupferoxydmenge. Das beste Resultat ergab die aus Sand, Soda, Baryumcarbonat und Kupferoxyd bestehende Glasur:

Kieselsäure	61,75
Natron	11,66
Baryt	21,44
Kupferoxyd	4,75

Man trägt sie ziemlich dick auf Biscuit auf. Verschieden von den bis jetzt genannten Glasuren sind die ausgelaufenen Glasuren (couvertes coulures), welche zur Hervorbringung gefärbter marmorirter und jaspisartiger Untergründe benutzt werden sollen. Man erhält sie durch färbende Oxyde und stark boraxhaltige Mischungen, in denen der Thonerdegehalt bis auf 7 Proc. erniedrigt ist. Obwohl fast sämmtliche Farben mit Hülfe dieser Glasuren hergestellt werden können, so hat man doch den gewöhnlichen den Vorzug gegeben, da mit diesen unter Verwendung von zwei nichtgefärbten Schmelzen dieselben Erfolge erhalten werden können. Diese Schmelzen werden aus Pegmatit, Sand, Kreide und geschmolzenem Borax hergestellt und enthalten:

	I	II
Kieselsäure	56,19	67,02
Thonerde	9,42	7,06
Alkalien	11,47	7,83
Borsäure	13,32	8,23
Kalk	9,59	9,87

I ist der durchsichtige } Schmelzgrund.
II der undurchsichtige }

Die Verwendung der gefärbten Glasuren ist äusserst vielseitig: zu ein- und mehrfarbigen Verzierungen auf weissem Grund mit oder ohne Verwerthung von Farbornamenten unter der Glasur; ausserdem kann noch eine Bereicherung der betreffenden Gegenstände durch Auftragung von Pasten stattfinden. Die Wirkung kann noch vermehrt werden durch eingegrabene oder Haarrissverzierungen (craquelé) in den Pasten und ausserdem noch durch Emaillen unter Verwendung der Muffel. Die eingegrabenen Linien unter sehr durchsichtigen Glasuren, wie Meergrün, Türkisblau u. dgl. eignen sich besonders zur Verschönerung kleiner Gegenstände, während bei grösseren Sachen, die doch in gewisser Entfernung betrachtet werden, die Pasten in ziemlicher Breite und Tiefe ausgehoben werden müssen, damit die Emaillen, mit denen die Rinnen ausgefüllt werden, in Farbe und Stärke zur Geltung gelangen. Die Pasten können auf oder unter der Glasur angebracht werden. — Oder man bedeckt die Gegenstände gleichmässig mit einer stark gefärbten Glasur und gräbt Figuren und andere Verzierungen in dieselbe so ein, dass das weisse Porzellan wieder zum Vorschein kommt. Nun bringt man eine zweite durchsichtige Glasur, welche von der ersten verschieden gefärbt ist, jedoch zu ihr passend ist, entweder nur in die Vertiefungen oder wiederum über den ganzen Gegenstand. Zu empfehlen sind Gelb und Schwarz, Braun

und Schwarz, Blau und Gelb, ausserdem je 2 gleich gefärbte Glasuren, jedoch von verschiedener Farbenstärke. Die Stücke für ausgelaufene Glasuren werden gleichmässig mit einer Schicht gefärbter Glasur bedeckt und diese mit einer anders gefärbten marmor- oder jaspisartig verziert. Man bringt nun eine Schicht nicht gefärbter Glasur über das Ganze, wodurch die Uebergänge der Farben hergestellt und die Wirkungen erhöht werden. Die Wirkung der ausgelaufenen Glasuren wird in folgender Weise hervorgebracht: Man überzieht die verglühten Gegenstände gleichmässig mit einer gewöhnlichen gefärbten Glasur und bedeckt diese Schicht mit einer dünnen Lage des leicht schmelzbaren durchsichtigen Schmelzgrundes. Die so vorbereiteten Gegenstände verziert man in marmor- und jaspisartiger Weise mit einer anderen gefärbten Glasur, deren Ton zu dem der ersten passt, und überdeckt das Ganze mit dem bereits erwähnten durchsichtigen Grunde, wodurch die Farben in einander verwischt werden. Diese einfachen und leicht zu verwendenden Verzierungsmittel werden zu Sèvres vielfach benutzt. Man kann den Gegenständen grossen künstlerischen Werth geben und sie zu wirklichen Schmucksachen machen durch Verwendung von Gold und Emaillen. Auch zur Verzierung von Figuren von Biscuit finden diese Mittel in Sèvres Anwendung, und zwar für tiefer liegende Stellen durch Patinage mit Hülfe von färbenden Oxyden, gefärbten Glasuren und Farben, während man die durch Form und Natur hervorragenden Stellen zunächst mit einer Schicht des undurchsichtigen Schmelzgrundes überzieht und dann durch Aufstäuben mit dünnen Lagen der gefärbten Glasur und des durchsichtigen Grundes belegt. Die auf solche Weise behandelten Bildwerke zeigen eine Wärme und Wirkung wie die aus Nephrit oder Elfenbein. Besonders schön eignen sich hierzu die meergrünen und gelben Glasuren. Während die aus Fayence und Thon bestehenden Figuren u. dgl. stets kalt erscheinen, zeichnen sich die in der beschriebenen Weise behandelten durchaus von den bemalten Bildwerken aus, bei denen die undurchsichtigen Farben den Rohstoff verdecken, und nähern sich den als „Chinaweiss“ bekannten Sachen, bei denen der dichte und dicke Emailleüberzug einen feinen und durchsichtigen Grundstoff errathen lässt.

Zur Herstellung hellfarbiger Unterglasurfonds für Porzellan liefert die Deutsche Gold- und Silberscheide-anstalt in Frankfurt a. M. sogen. Unterglasurfarblösung, welche durch Lösen eines Oxydes in trocknenden Oelen hergestellt sind und sich durchaus bewähren. Diese harzigen Lösungen bedingen aber, dass man den damit getünchten Scherben, bevor er glasirt wird, in der Muffel ausglüht, damit er die mit Wasser angemachte farblose Glasur, welche die Lösung bedecken muss, aufsaugen kann. Um dieses zu vermeiden, löst nun H. Hecht[1]) die bezüglichen Nitrate in einem Gemisch von 75 Th. reinem Glycerin und 25 Th. Weingeist und zwar in 100 Grm. der Mischung für:

1) Thonindustrieztg. 1888 S. 418.

Hellblau	4	Grm.	Kobaltnitrat,
Dunkelblau	8	„	„
Hellbraun	6	„	Nickelnitrat,
Dunkelbraun	12	„	„
Gelb	13	„	Urannitrat,
Rosa	55	„	Mangannitrat,
Graublau	7	„	Urannitrat und
	5	„	Kobaltnitrat.

Für feine durchscheinende Waare sind harzige Lösungen vorzuziehen. Zur Herstellung derselben werden gleiche Theile Colophonium und Anilin in einem Glaskolben auf dem Sandbade gelöst. Nach dem Absetzen mischt man 75 Th. dieser Anilinlösung mit 25 Th. Alkohol, in welchem vorher die betreffenden Nitrate gelöst sind.

Japanesische Emails und Glasuren bespricht P. Bochum[1]).

Kaga-Roth. In der japanischen Provinz Kaga oder Kashiu, mit der Hauptstadt Kanazawa, steht die Fabrikation des Kutaniyaki, des Kagaporzellans, in hoher Blüthe. Die Kagaporzellane zeichnen sich vor anderen japanischen Fabrikaten besonders durch ihre Bemalung mit Gold und einer ausgezeichnet lebhaft gefärbten rothen Schmelzfarbe, von den Japanern Beni genannt, aus. H. Stein[2]) hatte Gelegenheit, das Email zu untersuchen:

Kieselsäure	28,01
Thonerde	1,91
Eisenoxyd	10,56
Bleioxyd	46,12
Kali	4,27
Natron	1,97
Glühverlust	7,38

Das Email ist also eine reine Eisenfarbe, wie die rothen Emails Japans überhaupt. Die Analyse eines anderen rothen Emails von Arita, Provinz Hizen, ergab eine ähnliche Zusammensetzung mit ebenfalls 10 Proc. Eisenoxyd. Hauptbedingung für die Erzielung der schönen Färbung ist feinste Mahlung. — Zur Herstellung solch rothen Emails werden 10 bis 15 Th. rothes Eisenoxyd mit 90 bis 95 Th. fein gemahlenem Fluss auf das Feinste durch mehrtägiges Mahlen vereinigt. Der Fluss wird erhalten durch Zusammenschmelzen von

Mennige	574
Quarz	334
calcinirter Soda	92

Die durch die Analyse gefundene geringe Menge Thonerde ist wohl nur als Verunreinigung oder unabsichtliche Beimischung zu betrachten und daher hier als belanglos fortgelassen worden. — Eine andere Probe, welche nach der Analyse des rothen Emails von Arita, welches einen gleichen Eisenoxydgehalt, aber einen höheren Schmelzpunkt als das

1) Sprechsaal 1888 S. 393.
2) Sprechsaal 1888 S. 488.

Kagaroth aufweist, hergestellt wurde, gab nach sehr feiner Mahlung das gleiche Resultat wie das Beni.

Zur Herstellung farbiger Porzellanglasuren empfiehlt H. Stein[1]) leichter schmelzbare Glasuren, für die natürlich auch leichtere Massen, wie z. B. die chinesischen und japanesischen, verwendet werden müssen. Die nothwendige gleiche Schmelzbarkeit aller farbigen Glasuren ist selbstverständlich und die durch einfache Beimischung der färbenden Metalloxyde zur farblosen Glasur hervorgerufene Verschiebung des Schmelzpunktes würde zur Folge haben, dass gut geflossene Glasuren neben ungaren und zu stark geflossenen in einem Brande, unter Umständen auch auf einem einzigen, mit mehreren Glasuren belegten Stücke vorkommen könnten; die Metalloxyde sind eben auch Flussmittel und bei stark gefärbten Glasuren ist die Verschiebung des Schmelzpunktes durch die beträchtliche Menge des einfach beigemischten färbenden Oxyds auch ziemlich bedeutend. Es ist aber nicht schwer Gleichmässigkeit der Schmelzpunkte aller gefärbten Glasuren zu erreichen, indem man aus der farblosen Glasur soviel an Flussmittel herauslässt, als dem angewendeten Metalloxyde chemisch gleichwerthig ist. Für Kobaltoxyd, Kupferoxyd und Nickeloxyd lässt man daher Marmor (kohlensaurer Kalk) aus dem Glasurversatze heraus, und zwar 100 Th. Marmor für 83 Th. Kobaltoxyd, 79,4 Th. Kupferoxyd, 75 Th. Nickeloxydul; für Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd und Uranoxyd lässt man dagegen Thonerde aus der Glasur und zwar 103 Th. Thonerde für 160 Th. Eisenoxyd, 158 Th. Manganoxyd, 153 Th. Chromoxyd, 288 Th. Uranoxyd. — Eine farblose Glasur gibt folgende Gemenge:

Feldspath	314
Quarz	470
Marmor	137
Porzellanerde	79

Die blaue Glasur soll 4 Proc. Kobaltoxydul enthalten, also in 1000 Th. Glasur 40 Th. Kobaltoxydul. Da nun 100 Th. Marmor (kohlensaurer Kalk) 75 Th. Kobaltoxydul gleichwerthig sind, so sind für die zu verwendenden 40 Th. Kobaltoxydul 53 Th. Marmor aus dem Glasurversatze herauszulassen, oder statt 137 Th. Marmor sind also nur 84 Th. zu verwenden. Die 40 Th. Kobaltoxydul werden erhalten, indem man 44 Th. Kobaltoxyd in Salzsäure auflöst, dabei einen Säureüberschuss möglichst vermeidend. Die gewonnene Lösung enthält die verlangten 40 Th. Kobaltoxydul (da 75 Kobaltoxydul gleichwerthig sind 83 Kobaltoxyd), sie wird stark mit Wasser verdünnt und dann dem fein gemahlenen Glasurversatze oder einem Theile desselben beigemengt; die Mischung wird hierauf erwärmt und derselben solange unter Umrühren eine starke Sodalösung in dünnem Strahle beigefügt, als noch Aufbrausen erfolgt und rothes Lackmuspapier nicht blau gefärbt wird. Die Fällung ist vollständig, wenn die Flüssigkeit nicht mehr rosa gefärbt und in die-

1) Sprechsaal 1888 S. 506 u. 825.

selbe getauchtes rothes Lackmuspapier blau erscheint. Man bringt hierauf das Ganze in ein grösseres Gefäss und giesst viel Wasser auf, um die Glasur auszuwaschen. Nachdem gut umgerührt ist, lässt man längere Zeit stehen, bis sich die mit dem Niederschlag innig gemischte Glasur gut abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit klar erscheint; dieselbe wird soweit als möglich klar abgegossen und sodann wieder frisches Wasser auf den Glasurbrei gegeben und umgerührt. Nach einem 5- bis 6maligen Auswaschen ist in der Regel der Zweck erreicht und man erkennt dies daran, dass rothes Lackmuspapier nun nicht mehr blau gefärbt wird. Das gute Auswaschen ist nothwendig, weil aus der Glasur schädliche Salze (Kochsalz), welche in der Flüssigkeit nach dem Ausfällen enthalten sind, entfernt werden müssen. Der schliesslich erhaltene Glasurbrei ist etwas schleimig und es empfiehlt sich, um ihm diese beim Glasiren unangenehme Eigenschaft zu nehmen, denselben stark zu trocknen und hierauf die trockene Masse dem dazu noch vorhandenen Reste des gemahlenen Glasurversatzes hinzuzufügen und durch kürzeres Mahlen mit demselben zu vereinigen. — Die so erhaltene Glasur hat denselben Schmelzpunkt wie die ursprüngliche weisse, beide können also in gleichem Feuer gebrannt werden, die blaue aber erscheint von tadelloser Beschaffenheit, besonders wenn sie mit oxydirender Flamme und mit Holzfeuer gebrannt ist, jedes Fabrikat des vorigen Jahrhunderts weit überragend, auch der gepriesene Stich ins Purpurfarbene fehlt ihr nicht. — Die meergrünen Glasuren (Seladon) der chinesischen Porzellane sind durch Kupferoxyd grün gefärbt. Die Analysen mehrerer solcher mehr oder minder grün gefärbten Glasuren ergaben einen 0,5 bis 2 Proc. schwankenden Gehalt von Kupferoxyd. Die Herstellung solcher Seladonglasur mittels des oben angegebenen Glasurversatzes und mit einem Gehalt von 2 Proc. Kupferoxyd würde in der Weise zu bewirken sein, dass für die einzuführenden 20 Th. Kupferoxyd 25 Th. Marmor (79,4 Kupferoxyd sind gleichwerthig 100 Marmor) aus dem Versatze herauszulassen sind, also statt 137 Th. nur 112 Th. Marmor verwendet werden (vgl. S. 807). —

Unter Rose Dubarry wird eine ausgezeichnete, feurig dunkelrosenrothe Goldfarbe, ein Purpur, verstanden, wie sie der Sèvresmanufactur des vorigen Jahrhunderts eigenthümlich war. Stein stellte nun ein sog. Pink her durch Glühen von

Zinnoxyd	50
Marmor	25
Quarz	18
Kaliumdichromat . . .	3
Borax	4

im Porzellanfeuer. Die erhaltene bräunlichrothe Farbe wurde nach gutem Auswaschen der gewöhnlichen Porzellanglasur in verschiedenen Verhältnissen zugesetzt und durch kürzeres Mahlen auf der Mühle innig mit derselben gemischt. Diese mit Farben versetzten Glasuren wurden im oxydirenden Feuer auf Porzellan aufgeschmolzen. Das Brennresultat

war gut, die Farben der Glasuren waren, je nach dem grösseren oder geringeren Gehalt der letzteren an Pink, mehr oder weniger intensiv gefärbt, alle aber zeigten eine dunkelcarmoisinrothe Färbung. Um rosa gefärbte Glasuren zu erhalten, eignete sich die verwendete Pinkfarbe nicht und es wurden daher grössere Versuche vorgenommen, um Pink herzustellen, welches die gewünschten Farbentöne liefert. — Es wurde beobachtet, dass beim Vermindern des Kalkes in der Farbenmischung der Farbenton mehr und mehr ins Bläuliche zieht, dass ferner ein erhöhter Borsäuregehalt diese Steigung noch wesentlich unterstützt, und dass völlig kalkfreies Pink nicht mehr unter die rothen Farben gezählt werden kann; borsäurereiches, aber kalkfreies Pink ist rein fliederfarben an sich und auch unter Steingutglasur. Als besonders schöne Fliederfarbe ergab sich Pink, welches durch heftiges Glühen im Porzellanfeuer von

Zinnoxyd	860
Borax	86
doppelt chromsaurem Kali	54

erhalten wurde. Es zeigte sich ferner, dass die Farben mit erhöhtem Gehalte an kohlensaurem Kalk eine mehr ins Rothbraune gehende Schattirung annehmen, während die Farben mit niedrigerem Kalkgehalte nach dem Rosa hinneigen. Die Farben mit hohem Kalkgehalte schwanden auch mehr unter Steingutglasur, als diejenigen mit niedrigerem Kalkgehalte; ein erhöhter Zusatz von chromsaurem Kali hatte den Erfolg, dass sich mehr davon beim Auswaschen der Farben entfernen liess, also der Zersetzung entgangen war, ohne die Haltbarkeit der Farbe unter der Glasur, sowie die Schattirung wesentlich zu beeinflussen. Es wurde auch gefunden, dass Pink durch Erhöhung des Borsäuregehaltes an Haltbarkeit unter der Glasur zunimmt. — Die borsäurefreien Proben lieferten nach dem Glühen und Auswaschen dunkelbraunrothe Farben, mit welchen Proben in Porzellanglasur gemischt angestellt wurden und es zeigte sich hier als am brauchbarsten eine Zusammensetzung der Pinkfarbe aus 640 Th. Zinnoxyd, 320 Th. Marmor und 40 Th. doppelt chromsaurem Kali. Die weisse Porzellanglasur, welche hier benutzt wurde, war zusammengesetzt aus 195 Th. Marmor, 337 Th. Feldspath, 307 Th. Sand und 161 Th. Zettlitzer Erde. Die Proben lieferten je nach der Menge des borsäurefreien Pinkfarbkörpers von angeführter Zusammensetzung Farben, welche vom zartesten Rosa bis ins Dunkelrosenrothe wechseln, und es wurden für die Verwendung im Grossen Glasuren mit 2 bis 15 Proc. Pinkfarbkörper verwendet. Die Glasur mit 8 bis 10 Proc. Farbkörper entspricht genau dem „Rose Dubarry“, wie Vergleiche mit alten derartigen Sèvresstücken, ergeben haben. Das Feuer des Porzellanofens, in welchem solche rothe Glasuren gebrannt werden, muss aber ein sehr reines, rauchfreies sein.

Die Herstellung hohler Falzziegel bespricht A. Kramer (D. R. P. Nr. 45 165).

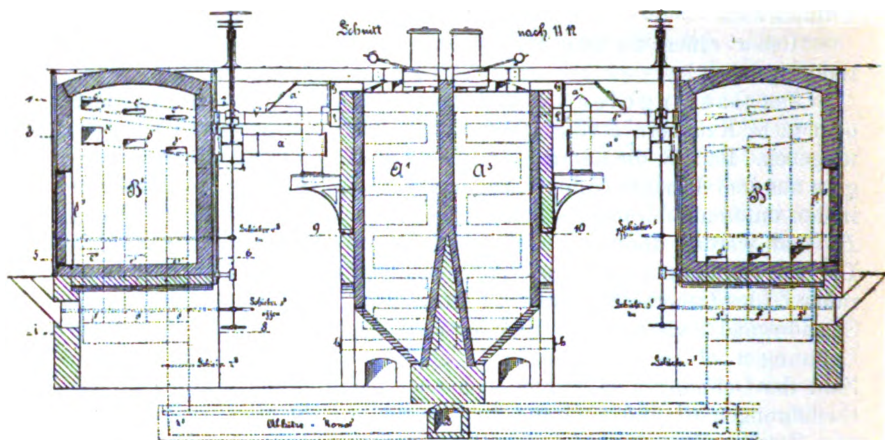
Geigen aus Thon liefert neuerdings L. Rohrmann in Krauschwitz.

Ueber einen neuen Ringofen macht O. Bock[1]) kurze Mittheilungen.

Der Gasringofen von Z. v. Lazar (D. R. P. Nr. 43483) hat 8 oder mehr Kammern B (Fig. 195 u. 196 S. 816), welche den Generator A umgeben. Ist z. B. die Kammer B^8 frisch besetzt, so treten die Generatorgase aus dem Gasraum G des Gaserzeugers A^1 bis A^4 durch das Gasrohr a^1 in den unteren Hohlraum der Scheidewand zwischen den Kammern B^1 und B^8 und werden durch die Oeffnungen d^1 in die Kammer B^1 geführt. Die zur Verbrennung der Gase nöthige Luft tritt heiss aus dem Luftraum L des Generators durch das Rohr b^1 in den oberen Hohlraum der Scheidewand zwischen den Kammern B^1 und B^8 und wird durch die Oeffnungen c^1 in die Kammer B^1 geführt. Die Anordnung und die Zahl der Oeffnungen c^1 richtet sich nach der Anordnung und Zahl der Gasöffnungen d^1 und nach der Temperatur, welche erzielt werden soll. Der Zutritt oder Abschluss des Gases und der Luft sowohl, als die Mengen beider, werden durch Oeffnung der gleichzeitig oder einzeln und leicht zu bewegenden, dicht schliessenden Schieber abgemessen, welche in dem Gasrohr a^1 und dem Luftrohr b^1 angeordnet sind. Alle anderen Gas- und Luft-Ventile in den Rohren a^2 bis a^8 und b^2 bis b^8 sind in dem hier vorgesehenen Falle geschlossen. Die heissen Gase verbrennen in der Kammer B^1 beim Austritt aus den Oeffnungen d^1 mit der heissen Luft, welche aus den Oeffnungen c^1 austritt, bei richtiger Anordnung der Oeffnungen d^1 und c^1 vollkommen. Die Abhitze tritt aus der Kammer B^1 durch die Oeffnungen e^1 der Schächte f^1, welche in der Scheidemauer zwischen den Kammern B^1 und B^2 angeordnet sind, und durch die Oeffnungen d^2 in die Kammer B^2. Zu diesem Ende ist der Verbindungsschieber v^1 in den Schächten f^1 geöffnet; ebenso sind gleichzeitig die Verbindungsschieber v^2 bis einschliesslich v^7 geöffnet; dagegen ist der Verbindungsschieber v^8 geschlossen. Die Abhitze gelangt also aus der Kammer B^1 durch die Oeffnungen e^1 bis e^7, durch die Schächte f^1 bis f^7 und durch die Oeffnungen d^2 bis d^8 nacheinander in die Kammern B^2 bis B^8, gibt ihre Wärme an das darin befindliche zu brennende Material ab, trocknet und wärmt dasselbe also vor. — Aus der Kammer B^8 gelangen die vollständig abgekühlten Verbrennungsprodukte durch die Oeffnungen e^8 in der Scheidemauer zwischen den Kammern B^8 und B^1 in den Abhitzekanal k^8, und aus diesem in den Schornsteinkanal S. Zu dem Ende ist der Schieber s^8, welcher den Zugang von e^8 zu k^8 vermittelt, ganz geöffnet, während die entsprechenden Schieber s^1 bis s^7 der übrigen Kammern alle geschlossen sind. — Der Verbindungsschieber v^8 ist geschlossen, während der Schornsteinschieber s^8 geöffnet ist, dagegen sind alle anderen Verbindungsschieber v^1 bis v^7 geöffnet, und alle anderen Schornsteinschieber s^1 bis s^7 geschlossen. Die Schieber v^1 bis v^8 und

1) Centralanz. 1888 S. 210.

Fig. 195.



Schnitt nach 1.2.

Schnitt nach 5.6.

Schnitt nach 9.10.

Schnitt nach 3.4

Schnitt nach 7.8.

Fig. 196.

die Schieber s^1 bis s^8 haben also immer entgegengesetzte Stellungen; um diesen Gegensatz auf einfache und sichere Weise zu bewirken, werden die zusammengehörigen Schieber, z. B. v^1 und s^1, durch gleich grosse Excentriks, welche auf ein und derselben Stange festgekeilt sind, zwar gleichzeitig aber entgegengesetzt bewegt. — Die Stärke des Zuges, also die Geschwindigkeit, mit welcher Gas und Luft in die erste Kammer des jeweiligen Betriebsringes eintreten, und mit welcher sich die heissen Verbrennungsprodukte durch die übrigen Kammern bis zu den Abhitzekanälen k^1 bis k^8 bewegen, wird durch die Stellung der Zugschieber z^1 bis z^8 abgemessen. Alle Ventile und Schieber können von der obern Bühne des Ofens aus bedient werden. — Wenn das Material in der Kammer B^1 gar gebrannt ist, wird das Gasventil in dem Rohr a^1 geschlossen, und ist damit sofort die Befeuerung der Kammer B^1 aufgehoben, und beginnt die Abkühlung der gebrannten Waare. Zu dem Ende wird die Thür t^1 an der Aussenwand der Kammer B^1 geöffnet. Die nun durch t^1 in die Kammer B^1 zur Abkühlung der gebrannten Waare eintretende äussere Luft erwärmt sich an derselben und gelangt, wenn die gebrannte Waare die rasche Abkühlung vertragen kann, auf dem Wege c^1 b^1 L c^2 b^2 in die Kammer B^2, um hier das durch a^2 zugelassene und aus den Oeffnungen d^2 tretende Gas zu verbrennen; zu diesem Ende wird das Ventil in dem Luftrohr b^1 nicht geschlossen. Wenn die fertige Waare die Luft nicht mehr genügend erhitzt oder eine langsame Abkühlung verlangt, oder Zuführung atm. Luft ausschliesst, tritt die zur Verbrennung der Gase in der betreffenden Kammer nöthige Luft bei h in die Kanäle, welche in den Gaserzeugerwandungen ausgespart sind, um sich hier zu erwärmen und dann auch heiss in den Luftraum L zu gelangen. Nach vollständiger Abkühlung der in B^1 gebrannten Waare wird diese Kammer durch die Oeffnung O^1 sowohl entleert als wieder mit neuem Material, welches zunächst getrocknet werden soll, besetzt; nachdem diese Oeffnung O^1 gut vermauert und luftdicht verschmiert ist, tritt dann B^1 als letzte Kammer in den Ring des Betriebes ein.

Zur Herstellung von druckfähigem Glanzgold, Glanzsilber und Glanzplatin werden nach M. F. L. Ehrlich und C. Th. Storch (D. R. P. Nr. 44 044) durch Aether aus den käuflichen Glanzgold-, Glanzsilber- und Glanzplatinpräparaten die Schwefelmetall-Schwefelharzverbindungen ausgefällt. Diese werden dann durch Trocknen vom Aether befreit, darauf in Nitrobenzol oder ähnlichen Schwefelharzlösungsmitteln aufgenommen und mit einem Zusatz von Schwefelbalsam als Druckfarbe verwendet.

Zur Herstellung von Schmelztiegeln empfiehlt Ch. B. Vautherin (D. R. P. Nr. 45 278) ein Gemisch von 25 Proc. feuerfestem Thon und 75 Th. Asbest.

C. *Cement.*

Der Schachtofen zum Brennen von Cement von B. H. Thwaite, D. L. Collins und D. Wilson (Engl. P. 1887 Nr. 6701) wird durch Gas geheizt [1]).

Dem Berichte über die Verhandlungen des Vereins deutscher Cementfabrikanten am 24. und 25. Februar 1888 seien folgende Angaben entnommen [2]).

R. Dyckerhoff macht im Anschluss an frühere Berichte (J. 1887. 820) weitere Mittheilungen über die schädliche Wirkung des magnesiahaltigen Cementes. Ein Gemenge aus 62,15 Proc. kohlensaurem Kalk, 17,20 Proc. kohlensaurer Magnesia und 20,65 Proc. thonigem Rückstand, entsprechend 12,9 Proc. Magnesia im gebrannten Cement, wurde bis zur Sinterung gebrannt, dann so fein gemahlen, dass ein 900-Maschinensieb 3,7 Proc. Rückstand hinterliess, und mit 3 Th. Sand gemischt, in bekannter Weise geprüft. Die Zugfestigkeit betrug nach

1	4	13	26	52 Wochen
17,4	21,4	21,8	22,5	15,6 k/qcm.

Der Cement entwickelte also in den ersten 4 Wochen eine normale Festigkeit, blieb dann aber hinter gewöhnlichem Cement zurück und war nach einem Jahre wieder unter die 7-Tagesfestigkeit zurückgegangen. Mit dieser Festigkeitsabnahme in der Zeit von der 26. bis 52. Woche zeigte sich eine auffallende Dehnung des Cementes. Nach Versuchen von Schumann (J. 1880. 509; 1881. 523) zeigten 10 Centim. lange Prismen aus Portlandcementmörtel (1 : 3) im Mittel folgende Ausdehnungen:

	Portlandcement	Magnesiacement
Von — bis 1 Wochen	0,0123	0,0077
„ 1 „ 4 „	0,0051	0,0081
„ 4 „ 13 „	0,0025	0,0103
„ 13 „ 26 „	0,0029	0,0123
„ 26 „ 52 „	0,0072	0,0597

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 447.

2) Dem Vereine gehören jetzt 52 Fabriken an (davon 7 ausserdeutsche) mit 154 Antheilen (davon 13 für die ausserdeutschen), so dass die 45 deutschen Fabriken 141 Antheile entsprechend 7 050 000 Fass Jahresproduktion für 1888 angemeldet haben. G. Dyckerhoff schätzt die wirkliche Produktion Deutschlands zur Zeit auf rund 6 Millionen Fässer zu je 180 Kilogrm. (J. 1887. 819.)

Vergleicht man diese Ausdehnungen mit den Ergebnissen der bez. Untersuchungen mit Magnesiacementmörtel, so ergibt sich, dass die Dehnung des letzteren anfangs nicht höher ist als bei Portlandcement. Bald nimmt jedoch die Ausdehnung des Magnesiacementes bedeutend mehr zu, als beim Portlandcement, und hat nach einem Jahre etwa das 13fache der 7tägigen Ausdehnung erreicht. Auffallend ist die starke Dehnung in der Zeit von 26 auf 52 Wochen. Sie ist in diesem Zeitraum 8mal so stark als bei Portlandcement, und diese starke Dehnung ist jedenfalls die Ursache, warum in dieser Zeit die Zugfestigkeit von 22,5 auf 15,6 Kilogrm. zurückgeht, ohne dass sich jedoch Risse u. dgl. zeigen. Aus dieser dehnenden Wirkung der Magnesia im Cemente erklären sich die zerstörenden Wirkungen am Justizgebäude in Cassel. — Es wurden ferner Cemente hergestellt, bei welchen durch Ersatz des kohlensauren Kalkes in der Rohmischung durch Dolomit ein Gehalt von 5 bis 28 Proc. Magnesia erzielt wurde. Die nach den Normen mit diesen Cementen ausgeführten Versuche ergaben, dass nach 4 Monaten weder an den Wasserproben noch an den Luftproben Treiberscheinungen wahrzunehmen waren. Es kann also die schädliche Wirkung der Magnesia selbst bei einem Gehalt bis zu 28 Proc. durch die Prüfung nach den Normen für Portlandcement nicht erkannt werden. Nebenbei wird bemerkt, dass diese sich auch durch die Darrprobe nicht zu erkennen gibt. Die gesinterten Cemente mit hohem Magnesiagehalt sind eben keine Portlandcemente und können nach deren Prüfungsverfahren nicht beurtheilt werden. Es dürfte sich daher empfehlen, künftig beim Ankauf von Cement zu bestimmen, dass ein gewisser Höchstgehalt an Magnesia nicht überschritten werde. Cemente mit 2,9 Proc. Magnesia haben bis jetzt keine schlechten Eigenschaften gezeigt. In nicht bis zur Sinterung gebrannten Cementen, sogenannten Romancementen, scheint die Magnesia diese schädlichen Wirkungen nicht zu haben. (Vgl. S. 828.)

R. Dyckerhoff prüfte ferner die Erhärtung von Portlandcement unter verschiedenen Bedingungen. Ein Cement mit einer Bindezeit von 6 Stunden ergab bei der Prüfung nach den Normen eine Zugfestigkeit von 24,5 k/qcm. Daraus wurden 3 Reihen von Würfeln in der Mischung 1:3 hergestellt und nach 6, 12 und 24 Stunden unter Wasser gebracht. Die Druckfestigkeit betrug nach 28 Tagen

nach 6	12	24 Stunden unter Wasser gebracht:
244,0	250,0	252,0 k/qcm.

Man erhält also annähernd die gleiche Festigkeit, wenn man die Würfel mit Cement von 6 Stunden Bindezeit, statt nach 24 Stunden, schon nach 12 oder 6 Stunden unter Wasser bringt. Fettere Cementmörtel können noch früher unter Wasser gebracht werden, ohne dass sie wesentlich an Festigkeit verlieren. Magere Cementmörtel werden dagegen, wenn sie unmittelbar nach der Anfertigung ohne Form unter Wasser gebracht werden, durch Eindringen des Wassers zerstört. Man darf somit Cementarbeiten, sobald sie abgebunden sind, dem Wasser aus-

setzen, ohne dass sie an Festigkeit einbüssen. — Wenn aber Cementmörtel während des Abbindens einem Wasserdruck ausgesetzt ist, so wird er je nach der Stärke des Druckes mehr oder weniger vollständig, unter Umständen aber auch gar nicht erhärten, namentlich dann nicht, wenn der Wasserandrang so stark ist, dass die Mörteltheile sich nicht dicht auf einander ablagern können, der Mörtel also gewissermaassen schwimmend bleibt. Soll daher beim Wasserdruck betonirt oder unter Wasserandrang verputzt werden, so ist der Wasserdruck so viel als möglich zu beseitigen. Wo dieses nicht ausführbar ist, soll man einen fetten Mörtel aus rasch bindendem Cement anwenden. Rasch bindender Cement widersteht in der Mischung von 1 Cement : 1 Sand dem Wasser sofort nach der Anfertigung, in der Mischung 1 Cement : 3 Sand mit Zusatz von 1/4 Kalkhydrat nach 1/4 Stunde. — Das Verhalten von Cementmörtel beim Erhärten an der Luft ergibt sich aus folgender Versuchsreihe:

Versuchsreihe	Mörtelmischung	Erhärtungsreihe	Zugfestigkeit in k/qcm					Bemerkungen
			1 Woche	4 Wochen	13 Wochen	26 Wochen	1 Jahr	
1	1 Cem. : 3 Sand	Im Wasser	17,5	21,0	22,7	28,2	32,9	Sämmtliche Proben wurden normengemäss mit dem Hammerapparat eingeschlagen.
2	desgl.	An der offenen Luft im Zimmer	17,9	22,7	26,1	32,4	35,6	
3	desgl.	1 Tag im Wasser, dann an der offenen Luft im Zimmer	18,7	25,4	29,3	34,1	38,4	
4	desgl.	2 Tage im Wasser, dann an der offenen Luft im Zimmer	19,3	26,9	31,5	38,1	40,1	
5	desgl.	4 Tage im Wasser, dann an der offenen Luft im Zimmer	18,0	28,9	33,4	38,7	41,3	
6	desgl.	1 Woche im Wasser, dann an der offenen Luft im Zimmer	17,4	28,2	34,9	39,4	41,9	
7	desgl.	2 Wochen im Wasser, dann an der offenen Luft im Zimmer	—	22,5	35,2	40,0	42,2	
8	desgl.	4 Wochen im Wasser, dann an der offenen Luft im Zimmer	—	21,3	34,9	41,2	42,9	
9	desgl.	Im Freien	16,1	27,6	25,5	35,4	53,5	
10	desgl.	1 Woche im Wasser, dann im Freien	17,6	22,1	30,3	33,9	56,1	
11	1 Cem. : 6 Sand 1/2 Kalkhydrat	Im Wasser	8,0	12,0	16,6	20,1	23,8	
12	desgl.	Im Freien	8,6	13,5	22,9	24,1	35,1	
13	desgl.	1 Woche im Wasser, dann im Freien	—	12,6	23,3	24,2	40,2	

Alle Proben wurden die ersten 24 Stunden normengemäss in einem feuchten Raum aufbewahrt.

Der benutzte Cement, welcher bei 5 Stunden Bindezeit nach der Normenprobe 21 Kilogrm. Festigkeit zeigte, lieferte somit nach Jahresfrist beim Erhärten in Wasser 32,9 Kilogrm. Vergleicht man die Versuchsreihe 1 mit den Reihen 2 bis 10, so ersieht man, dass die Festigkeit an der Luft unter allen angewandten Verhältnissen höher ist, als im Wasser,

woraus folgt, dass Portlandcement auch ausgezeichnete Luftmörtel liefert. Beim Verbleiben des Mörtels während der ersten Zeit im Wasser wird allerdings die spätere Festigkeit gesteigert. Aus den Versuchen geht aber hervor, dass es für die Endfestigkeit unwesentlich ist, ob der Mörtel nur einige Tage oder mehrere Wochen im Wasser war (vgl. Reihe 5 u. 8), immer unter der Voraussetzung, dass die Proben, nachdem sie einmal dem Wasser entnommen waren, ohne erneute Wasserzufuhr blieben. — Erhärtet der Mörtel im Freien, wobei er also zeitweilig nass wird und wieder austrocknet, so erreicht er die höchste Festigkeit, hier 53,5 bez. 56,5 Kilogrm., wie aus den Reihen 9 und 10 zu ersehen ist. Die Prüfung nach einem Jahr fiel bei diesen Versuchen in eine sehr trockene Witterungszeit; es ist deshalb die Festigkeit schon nach Jahresfrist infolge des starken Austrocknens so hoch. Bei Regenwetter zeigen sich dagegen vorübergehende Rückgänge in der Festigkeit (vgl. Versuch 9). — Cementkalkmörtel erreicht nach Jahresfrist eine hohe Festigkeit (Versuch 11 bis 13). Wenn Cementarbeiten an der Luft sich zuweilen nicht bewährt haben, so liegt dies keineswegs daran, dass der Cement an der Luft nicht beständig ist, sondern daran, dass man den Cement in zu fetter Mischung oder gar ohne Sandzusatz verarbeitet hat. Alle Bindemittel schwinden mehr oder weniger beim Austrocknen, Portlandcement von allen am wenigsten. Trotzdem erhält reiner Cementmörtel beim raschen Austrocknen im Freien Schwindungsrisse, während solche im Zimmer bei allmählichem Austrocknen, auch nach sehr langer Zeit, nicht entstehen. Durch Sandzusatz wird indess die Schwindung so gering, dass die mit Portlandcement hergestellten Arbeiten an der Luft auch bei raschem Austrocknen im Freien sich als volumenbeständig erweisen. — Dass erhärteter Portlandcementmörtel selbst in völlig trockner Luft nicht leidet, zeigt folgender Versuch. Es wurde von einer Anzahl Probekörper (1 : 3), welche nach 6monatlichem Erhärten im Wasser eine Zugfestigkeit von 26,7 Kilogrm. zeigten, ein Theil noch 1 Jahr lang im Wasser liegen gelassen; ein anderer Theil dagegen wurde dem Wasser entnommen, unter eine luftdicht schliessende Glasglocke gebracht, unter welcher sich ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure befand, und auf diese Weise ein Jahr lang vollständig ausgetrocknet. Nach Ablauf des Jahres betrug die Festigkeit der Wasserproben 30,4 Kilogrm., derjenige der ausgetrockneten Proben 46,7 Kilogrm. — Bei starkem Froste bleibt Portlandcementmörtel zwar anfangs in der Festigkeit zurück, erreicht aber später die normale Festigkeit. Proben, welche sofort nach der Anfertigung bei — 7° ins Freie kamen und in der ersten Nacht eine Temperatur von — 11° zu ertragen hatten, zeigten nach 6 Monaten folgende Festigkeiten:

	Nach 1	4	13	26 Wochen
1 Cement : 1 Sand	21,6	27,0	26,3	56,4
1 Cement : 3 Sand	9,1	16,8	21,8	46,4

Der Cement hatte bei der Normenprobe 24,0 Kilogrm. und eine Bindezeit von 6 Stunden. Die Festigkeit wurde also bei der Mischung

aus 1 Cement : 3 Sand durch den Frost nach 4 Wochen bis zu 16,8 Kilogrm. zurückgehalten, stieg jedoch nach 26 Wochen schon auf 46,4 Kilogrm. Bei dem Mörtel von 1 Cement : 1 Sand wirkt der Frost nicht in so starkem Grad ein, da bei dieser Mischung die Festigkeit im Wasser nach 28 Tagen 31,7 Kilogrm. betrug. Mörtel aus 1 Cement, $^1/_2$ Kalkhydrat und 6 Sand, welcher in der ersten Nacht —6° zu ertragen hatte, zeigte im Freien nach

1	4	13	26 Wochen
3,2	12,1	23.9	37,5 k/qcm.

Wenn man bei strenger Kälte Cementarbeiten ausführen muss, so ist das ohne erhebliche Nachtheile möglich, wenn man den Mörtel mit möglichst geringem Wasserzusatz verarbeitet.

Büsing bemerkt, man dürfe Cementputz, welcher gleich nach der Herstellung von Frost getroffen werde, nicht stark reiben oder gar glätten; ungeglätteter Putz leide viel weniger als geglätteter.

Böhme hat durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass die Erhärtung des Cementes durch den Frost nur aufgehalten, nicht verhindert wird. Die wesentlichsten Ergebnisse mit 9 verschiedenen Cementen sind in folgender Tabelle (S. 823) zusammengestellt. Die Proben a erhärteten den ersten Tag an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser; die Proben b erhärteten die ersten 24 Stunden — gegen Verdunstung geschützt — an der Luft, kamen dann: 1. 20 Stunden in den Frost von —12° bis —15°, 2. hierauf 4 Stunden zur Aufthauung unter Wasser von 18°, 3. nochmals 20 Stunden in den Frost, 4. 4 Stunden zur Aufthauung und die übrige Zeit unter Wasser.

Bei Herstellung der Druckprobekörper ist nach Schumann zu berücksichtigen, dass die Würfel in der Form erhärtet eine erheblich höhere Festigkeit liefern als sofort herausgenommene. — Böhme bestätigt dieses; beim Erhärten in der Form werden die Proben gleichmässiger. — Nach Schott sind die Unterschiede abhängig von der grösseren und geringeren Feuchtigkeit, die der Mörtel beim Einschlagen bekommt. Denn es ist bekannt, dass ein plastischer Mörtel sich mehr verändert, als ein weniger plastischer. Man erhält bei weichem Mörtel nach dem Auseinandernehmen der Form leicht keine Würfel, sondern abgestumpfte Pyramiden. — Es wird von der Versammlung beschlossen, die Probekörper erst nach 24 Stunden aus der Form zu nehmen.

Zur Prüfung des Einflusses der Luft auf Cement wurde von Toméi ein langsam bindender Cement in festgeschlossenen Kästen ausgebreitet, der Einwirkung der Kohlensäure und bezw. Luft ausgesetzt. In Zwischenräumen von 3 bis 4 Tagen wurde der Cement umgerührt, um neue Oberflächen zu schaffen. Das Ansaugen der Luft wurde dadurch bewirkt, dass er die Kästen mit dem luftleeren Theil einer Maschine in Verbindung setzte und den Luftstrom durch einen Hahn regelte. Die Trocknung der Luft und Kohlensäure wurde in be-

Cementmarke		Mischung	Zugfestigkeit nach 7 Tagen k/qcm	Zugfestigkeit nach 28 Tagen k/qcm	Druckfestigkeit nach 7 Tagen k/qcm	Druckfestigkeit nach 28 Tagen k/qcm	Verhältniss Zug : Druck für 7 Tage 1 :	Verhältniss Zug : Druck für 28 Tage 1 :
I.	a	1 : 0	32,25	37,23	226,6	281,2	7,026	7,553
	b		33,15	36,98	207,3	266,7	6,253	7,212
	a	1 : 3	13,60	20,90	117,8	169,3	8,662	8,100
	b		11,01	17,70	90,8	146,7	8,247	8,288
II.	a	1 : 0	48,90	59,73	391,0	469,0	7,996	7,852
	b		49,89	58,98	383,2	455,4	7,681	7,721
	a	1 : 3	26,68	32,58	241,3	287,9	9,044	8,837
	b		25,33	32,45	202,0	263,5	7,975	8,120
III.	a	1 : 0	27,83	38,83	203,6	246,7	7,316	8,929
	b		21,05	35,75	139,0	289,4	6,603	8,095
	a	1 : 3	17,48	30,03	110,7	200,0	6,333	6,660
	b		10,98	24,13	64,6	172,1	5,883	7,132
IV.	a	1 : 0	44,88	52,90	413,3	568,6	9,209	10,749
	b		41,68	51,10	400,5	569,3	9,609	11,141
	a	1 : 3	18,38	23,80	170,8	220,5	9,293	9,265
	b		17,65	23,25	143,1	212,9	8,108	9,157
V.	a	1 : 0	23,80	27,15	151,4	241,0	6,361	8,877
	b		19,23	25,70	137,6	228,4	7,155	8,887
	a	1 : 3	13,83	19,58	85,6	136,0	6,189	6,946
	b		11,28	19,33	74,1	127,1	6,569	6,575
VI.	a	1 : 0	51,55	57,10	476,8	519,1	9,249	9,091
	b		51,85	58,80	470,1	510,2	9,066	8,677
	a	1 : 3	25,40	33,00	237,9	288,7	9,366	8,748
	b		24,90	34,05	209,2	261,2	8,402	7,671
VII.	a	1 : 0	54,75	64,68	481,3	600,5	8,791	9,284
	b		54,55	65,15	459,0	555,9	8,414	8,533
	a	1 : 3	24,15	31,40	230,5	332,4	9,545	10,586
	b		22,80	29,70	189,3	293,0	8,303	9,865
VIII.	a	1 : 0	59,10	62,40	432,2	607,4	7,313	9,734
	b		—	—	—	—	—	—
	a	1 : 3	28,80	34,00	266,6	337,4	9,257	9,924
	b		24,90	33,30	226,7	309,1	9,104	9,282
IX.	a	1 : 0	42,38	50,03	350,8	460,4	8,277	9,202
	b		39,33	48,80	333,2	443,0	8,472	9,078
	a	1 : 3	16,65	21,18	147,1	209,0	8,835	9,868
	b		15,38	20,90	113,2	174,7	7,360	8,359

kannter Weise durch Schwefelsäure und Chlorcalcium bewirkt und zur Herstellung der Kohlensäure Marmor und reine Salzsäure verwendet (s. Tabelle S. 824).

Die Prüfung rasch bindender Cemente nach den Normen (J. 1887. 827) ist nach Schiffner schwierig, weil schon während der Anfertigung die Probekörper theilweise abbinden. Namentlich sind diese Cemente viel empfindlicher gegen die Einflüsse der Temperatur und auch betreffs der Grösse des Wasserzusatzes, als die langsam bindenden. Ein rasch bindender Cement z. B., welcher bei einer Tem-

Zustand, in welchem sich der Probe-Cement befand	Siebrückstand Proc. 900 Maschensieb	Siebrückstand Proc. 5000 Maschensieb	Bindezeit St.	Bindezeit Min.	Temp.-Erhöhung beim Abbinden	Normenprobe 1 : 3 Zugfestigkeit 7 Tg.	Normenprobe 1 : 3 Zugfestigkeit 28 T.	Normenprobe 1 : 3 Druckfestigkeit 28 T.	Reiner Cement Zugfestigkeit 7 Tg.	Reiner Cement Zugfestigkeit 28 T.
Frisch gemahlen	0,4	37,6	8	30	$2^{3}/_{4}$	11,0	17,5	205	37,0	56,0
28 Tage in Säcken gelagert	0,8	38,2	6	30	$2^{1}/_{2}$	15,0	18,5	215	37,2	54,6
7 Tage in trockener kohlensäurefreier Luft	0,6	38,0	8	30	2	16,0	18,0	195	32,0	50,5
21 Tage in trockener kohlensäurefreier Luft	0,6	37,8	8	—	2	13,8	20,8	208	30,5	43,5
7 Tage in trockener Kohlensäure	0,6	38,4	8	—	2	11,0	18,7	230	30,0	42,0
21 Tage in trockener Kohlensäure	0,4	38,0	6	15	$1^{1}/_{2}$	11,8	14,7	200	30,8	46,7
7 Tage in feuchter kohlensäurefreier Luft	0,8	38,0	7	—	1	13,5	16,0	213	29,0	46,5
21 Tage in feuchter kohlensäurefreier Luft	0,6	37,6	6	45	1	12,3	16,6	195	27,2	40,5
7 Tage in feuchter Kohlensäure	0,5	38,3	7	15	3	12,5	12,2	202,5	31,0	45,0
21 Tage in feuchter Kohlensäure	0,6	38,2	6	30	$1^{1}/_{2}$	11,6	14,3	180	27,0	44,5

peratur des Cements, der Luft und des Wassers von 15° in 20 Minuten abbindet, wird bei einer Temperatur z. B. von 22 bis 23°, vielleicht schon unter der Hand oder höchstens in 3 bis 5 Minuten abbinden. Andererseits wird derselbe bei niedrigerer Temperatur, also z. B. bei 10° statt 20 Minuten, eine Bindezeit von vielleicht 40 Minuten aufweisen. Ein mittelbindender Cement, welcher bei 15° z. B. etwa $1^{1}/_{2}$ Stunden Bindezeit hat, wird bei 22 bis 23° nur noch etwa 20 Minuten Bindezeit aufweisen, also sich dann als rasch bindender Cement zeigen, während er bei niedrigerer Temperatur, z. B. wie oben bei 10° über 2 Stunden Bindezeit bekommen und dann also sich als langsam bindender Cement darstellen wird. Es ist hier also in viel höherem Maasse darauf zu achten, dass die Temperatur sich in den auch in den Normen angegebenen Grenzen von 15 bis 18° hält.

Nach R. Dyckerhoff muss man bei der Prüfung vor allem die Bindezeit des Cements bestimmen und es müssen die Probekörper jedenfalls vor Beginn des Abbindens fertig eingeschlagen sein. Geht dies mit dem Apparate nicht, so wendet man Handarbeit an und kann dann bei Beachtung des Abbindens auch sehr rasch bindende Cemente richtig prüfen. In den Normen steht ja auch in den Erläuterungen zu II, dass der Cement vor dem Beginn des Abbindens verarbeitet sein muss.

Das Verhalten des Cementes im Seewasser prüfte Schumann, indem er 4 Cementsorten theils mit Süsswasser, theils mit Seewasser aus der Nordsee behandelte. Die mit gewöhnlichem Mauersand aus dem Rheine hergestellten Proben ergaben folgende Festigkeiten in k/qcm nach 1 und 4 Wochen:

Cement-Marke	Bindezeit	Mit Süsswasser angemacht, in Süsswasser erhärtet		Mit Süsswasser angemacht, in Seewasser erhärtet		Mit Seewasser angemacht, in Süsswasser erhärtet		Mit Seewasser angemacht, in Seewasser erhärtet	
	Std.	1 W.	4 W.	1 W.	4 W.	1 W.	4 W.	1 W.	1 W.
A	8	20,9	26,7	18,6	25,1	17,1	24,8	16,9	23,2
B	6½	—	25,6	17,5	22,4	—	22,8	15,5	20,6
C	6	18,1	23,6	16,7	21,2	14,9	20,5	15,3	19,3
D	6	15,6	21,1	13,8	19,3	11,4	18,0	11,0	17,7
E	½	15,4	20,4	14,9	18,6	12,9	17,1	12,0	17,0

Alle Proben, bei welchen der Mörtel mit Seewasser in Berührung kam, haben eine etwas geringere Festigkeit ergeben, als bei der gewöhnlichen Prüfungsweise. Gegenüber der gewöhnlichen Probe wird ferner die Festigkeit am wenigsten verringert, wenn der Mörtel mit Süsswasser angemacht wird und in Seewasser erhärtet, etwas, aber nicht viel mehr beim Anmachen des Mörtels mit Seewasser und Erhärten in Süsswasser, und naturgemäss am meisten beim Anmachen mit Seewasser und Erhärten im Seewasser. Man wird deshalb den am meisten schädigenden Umstand, das Anmachen des Mörtels mit Seewasser, wo möglich vermeiden müssen. — Diese Wirkung des Seewassers ist wohl wesentlich auf die Zersetzung der darin enthaltenen Magnesiumverbindungen durch den freien Kalk des Cementes zurückzuführen. Die grösste Menge des Kalkes ist aber als Silicat und Aluminat vorhanden, welche viel weniger leicht zersetzlich sind als das Calciumhydrat; besonders wird aber die fernere Einwirkung des Seewassers durch die Dichtigkeit des erhärteten Cementes beschränkt bezw. unterbrochen. Wenn daher in neuerer Zeit in den Häfen von Aberdeen, Fraserburgh und Buckie ungünstige Erfahrungen gemacht wurden, so erklären sich diese aus den Fehlern, welche bei Herstellung der fraglichen Betonbauten gemacht wurden. Man sollte selbst bei gestampftem Beton für die dem Wasserangriff ausgesetzte Oberfläche kein schwächeres Mischungsverhältniss als 1 Cement : 2 Sand : 3 Kies anwenden. In Aberdeen nahm man dagegen Gussbeton aus 1 Cement, 4 Sand und 5 Kies. Eine solche Mischung muss stets porös werden und wird anch nicht hart genug, um bei schweren Stürmen dem Seegange genügenden Widerstand zu leisten. Schumann schreibt deshalb die Zerstörungen an den englischen Hafenbauten vorzugsweise mechanischen Ursachen zu. Sind dann einmal Risse und Spalten im Beton entstanden und ausserdem, wie bei magerem Beton, zahlreiche Poren vorhanden, dann wird auch eine chemische Einwirkung des Seewassers nicht ganz ausbleiben. Es kommt deshalb bei Seebauten aus Portlandcement alles darauf an, diejenigen Theile, welche unmittelbar dem Angriffe des Meeres ausgesetzt sind, möglichst fest und mit dicht geschlossener Oberfläche herzustellen. — Nach Mittheilung von de Bruyn ist Beton aus 1 Cement, 3 Sand, 6 Kies, der seinerzeit am Hafen des Nordseekanales hergestellt und zwar ebenfalls gegossen worden

ist, von der See auch zerstört worden. Man betonirt deshalb jetzt am Nordseekanal mit einer Mischung aus 2 Cement, 3 Sand und 5 Kies (oder Steinbrocken). Betonblöcke macht man mindestens 40 Tonnen schwer. Mauerwerk wird nur mit Mörtel aus 1 Cement : 1 Sand hergestellt und mit reinem Cement ausgefugt, damit bei plötzlich eintretendem Wellenschlag der Mörtel schon genügend erhärtet ist. Dies hat sich bewährt. Hätte man in Aberdeen ebenso gearbeitet, wie es jetzt in Holland geschieht, so würden die Hafenbauten wohl heute noch unversehrt dastehen, und die englischen Ingenieure würden nicht auf den Gedanken gekommen sein, die Schäden, welche aus der Bauart herzuleiten sind, dem Cement zur Last zu legen.

Wie R. Dyckerhoff vor 10 Jahren bei den Bauten des Nordseekanales, die jetzt zerstört sind, gesehen hat, wurde der Mörtel mit Kies gemischt, mittels eines Krahnes hoch gezogen und dann in untergestellte Kästen entleert. Solche lose und dazu magere Blöcke konnten dem Angriffe der See nicht widerstehen.

Brennöfen für Cement bespricht Verf.[1]). Die Leichtigkeit und Sicherheit, mit welcher im Schachtofen Cement gebrannt werden kann, veranlassen selbst heute noch Fabriken, diesen Ofen beizubehalten, obgleich er erfahrungsmässig viel und guten Brennstoff erfordert. — Um die Wärme besser auszunutzen, verband A. Tomëi (J. 1881. 515) (D. R. P. Nr. 3502) mehrere Schachtöfen so miteinander, dass die Abhitze des in voller Glut befindlichen Ofens durch die frische Füllung des nächsten geführt wurde. Eine derartige sog. „Circulirofenanlage“ in Lebbin ergab gegen die bisher dort gebrauchten Schachtöfen eine Brennstoffersparniss von 30 Proc. Dietzsch (J. 1884. 692; 1887. 850) verbesserte dieses Verfahren. Die Angaben über den Brennstoffverbrauch für je 100 Kilogrm. fertig gebrannten Cement weichen ziemlich stark von einander ab:

Nach	Schachtofen Koks Kilogrm.	Ringofen Kilogrm.	Etagenofen Kohlen Kilogrm.
Tetmajer (J. 1884. 693)	27,9	23,7 Kohle	14,4
Hoffmann (J. 1885. 608) . . .	—	15,8 Koks 8,3 Kohle	—
Meyer (J. 1886. 589)	—	13,7 Koks 5,8 Kohle	12,9
Dietzsch I (J. 1886. 591 u. 592) .	25 bis 27	—	15,9 bis 19
„ II	20	—	9
Thomëi (Das.)	—	15,8 Kohle	—
Walter (J. 1877. 849)	27,9	23,7	10

Diese verschiedenen Angaben erklären sich theilweise aus der verschiedenen Beschaffenheit der verwendeten Brennstoffe, sowie aus der

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 712.

mehr oder minder grossen Sorgfalt der Betriebsaufsicht. Wenn z. B. Meyer in den Verbrennungsgasen des Ringofens nur 3,2 bis 7,6 Proc. Kohlensäure, in den Gasen des Etagenofens 2 bis 11,9 Proc. Kohlensäure gefunden hat, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass ein erheblicher Theil davon aus der Zersetzung des Kalkes in der Rohmischung stammt, so zeugt dieses von grosser Brennstoffverschwendung. Wäre nur halb so viel atmosphärische Luft zugeführt, so hätte man viel grössere Hitze — also auch rascheren Brand — und geringeren Wärmeverlust nach dem Schornsteine gehabt. Theilweise scheinen diese Angaben aber auch durch die verschiedene Beschaffenheit der Cementmasse selbst zu erklären zu sein; wenigstens hat Dietzsch gefunden, dass in seinem Ofen zwei Massen 15,9 bis 19 Kilogrm., die dritte nur 9 Kilogrm. Kohle gebrauchte. Da die chemischen Vorgänge beim Brande (Zersetzung von $CaCO_3$ in $CaO + CO_2$, Bildung von Silicaten und Aluminaten) einen solch grossen Unterschied unerklärlich lassen, so wird es wohl daran liegen, dass eine Masse eine höhere Temperatur bedarf als die andere, und dass zu deren Erzielung — namentlich bei unzweckmässiger Luftzufuhr — unverhältnissmässig viel Kohle erforderlich ist. Hier sind also noch sorgfältige Versuche erwünscht. — Beim Brennen von Cement im Ringofen ist nach L. Erdmenger zunächst auf geeignete Zugstärke zu sehen. Er empfiehlt, die Glocken grösser zu nehmen, als es meist geschieht, oder für jede Kammer zwei Glocken zu verwenden. Geht durch schlechten Zug das Feuer zu langsam vorwärts, so steigt es nach seinen Erfahrungen leicht nach oben, die Gewölbe dehnen sich, die Gurtbögen fallen herunter, und die Wände schmelzen stark ab. Ausserdem gibt es zu viel Zerfallenes, wenn der Cement zu lange im Feuer steht. Allerdings ist dieses Zerfallen nicht ganz dasselbe, wie das von zu hohem Thongehalt herrührende. Lediglich durch unvortheilhaftes Brennen Zerfallendes hat, je nach den Rohstoffen, gegenüber den Klinkern eine Zugfestigkeit von 50 bis 80 Proc. Kann das Zerfallene längere Zeit lagern, so steigern sich jene 50 Proc. auch allmählich bis 80 Proc., oft bis 100 Proc. Indess die Druckfestigkeit ist doch geringer und mehr den sogenannten weicheren Cementen angenähert. — Durch den Ofen von Sonnet (J. 1887. 851) wird zweifellos viel Arbeit, das Herstellen und Einsetzen der Steine u. dergl. erspart; auch wird die Zerkleinerung des gebrannten Cementes leichter sein als sonst. Fraglich ist aber, ob die chemische Einwirkung der Bestandtheile der Cementmischung so vollkommen ist, als wenn das Gemenge zu Stein gepresst und dann geglüht wird. Jedenfalls ist die Brennstoffausnutzung weniger gut als beim Ringofen oder beim Dietzsch'schen Ofen, da hier, abgesehen von dem vorderen Ende des schrägen Kanales, die Cementmasse nicht den heissen Gasen entgegen geführt wird. In den letzten 4 senkrechten Kanälen ist von einer Fortsetzung des Brennvorganges wohl keine Rede mehr, so dass die hier noch in den Gasen vorhandene Wärme zum Vorwärmen des Cementes und der Verbrennungsluft verwendet werden sollte. So schön daher der Gedanke ist, die auf die Zerkleinerungsvor-

richtungen gebrachte Rohmischung ohne weitere Handarbeit nach etwa einer halben Stunde als fertigen Cement im Fasse zu haben, so scheinen doch noch wesentliche Verbesserungen erforderlich zu sein, ehe dieses Verfahren die bisherigen, allerdings schwerfälligeren, verdrängen kann.

Treiberscheinungen stark magnesiahaltiger Cemente. Die zerstörenden Wirkungen, welche der bei den Bauten des Justizgebäudes und der grossen Kirche zu Kassel verwendete Cement aus den Trubenhäuser Fabriken nach Vollendung der Gebäude an dem Mauerwerk derselben ausgeübt haben, war die Veranlassung, dass Proben von dem Mörtel in der chemisch-technischen Versuchsanstalt untersucht wurden. Nach Böhme[1]) enthielten dieselben sandfrei gedacht:

	I	II	III
Kieselsäure	12,67	13,83	13,39
Kalk	33,75	32,02	29,33
Magnesia	22,24	22,49	20,31
Thonerde	5,00	4,66	4,09
Eisenoxyd	2,07	1,56	1,37
Alkalien	0,53	0,80	1,37
Kohlensäure	7,44	6,38	12,68
Schwefelsäure	1,33	0,99	1,24
Wasser	14,97	12,27	16,22

Der Cement enthielt somit so viel Magnesia, dass er nicht als normaler Portlandcement bezeichnet werden kann. (Vgl. S. 818.)

Raschbindender Cement ist nach C. Heintzel (D. R. P. Nr. 42 344) in langsam bindenden zu verwandeln durch Zusatz von 0,5 bis 2 Proc. Chlorcalcium oder Chlormagnesium, worauf das Gemenge gemahlen wird.

Zur Herstellung von Cement werden nach J. Hargreaves (Engl. P. 1887 Nr. 13 180) Sodarückstände mit Kohlensäure in Carbonat verwandelt, mit Thon gemischt und gebrannt. — Denselben Vorschlag macht J. S. Rigby (Engl. P. 1888 Nr. 10 244; vgl. S. 442).

J. Murphy (Amer. P. 1887 Nr. 382 376) will Thon, Kalk und Hochofenschlacke mischen, brennen und mahlen.

Gemischte Portlandcemente sollen nach W. Michaelis[2]) zuweilen höhere Festigkeiten geben als reine.

---

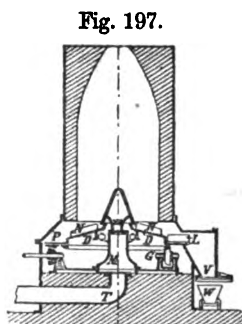
1) Mittheil. der Königl. Versuchsstat. Berlin 1888 S. 163.
2) Wochenbl. f. Bauk. 1888.

D. *Kalk, Mörtel, Gyps und künstliche Steine.*

Ein Dietzsch'scher Kalkofen, welcher für die Zuckerfabrik Dinklar für eine tägliche Leistung von etwa 220 Hektokilogrm. gebrannten Kalk gebaut ist, erfordert nach Hecht [1]) für je 100 Kilogrm. gebrannten Kalk nur 13,5 Kilogrm. Koks. Die Gase sollen 30 bis 34 Proc. Kohlensäure enthalten. — In der Kalkbrennerei von Gleitz u. Mundorf in Neunkirchen dient ein solcher Ofen zum Brennen von Kalk. Er liefert in 24 Stunden 20 Tonnen gebrannten Kalk. An Brennstoff sind für je 100 Kilogrm. gebrannten Kalk 16 Kilogrm. feinkörniger Saarkohle erforderlich. Der gebrannte Kalk wird alle 1 bis 2 Stunden gezogen. Die hier eintretende Luft erhitzt sich an den glühenden Steinen im unteren Raum, tritt demnach stark vorgewärmt in den eigentlichen Brennraum. Die Baukosten des Ofens betrugen 6400 Mark.

Der Kalkofen von E. Solvay (D. R. P. Nr. 43 901 u. Engl. P. 1887 Nr. 133 222) ist mit einer mechanischen Entleerungsvorrichtung versehen. Ein von unten in den Brennschacht hineinragender Kegel *M* (Fig. 197 und 198) drängt den ununterbrochen nachsinkenden Kalk seitwärts, wo der gare Kalk von den Leisten *N* der auf Rollen *G* ruhenden Scheibe *D* auf eine äussere, gleichzeitig mit *D* kreisenden Scheibe *P* geschoben wird, von welcher ein Abstreicher *L* den Kalk in den Absturz *V* bez. Wagen *W* befördert. Statt des Kegels *M* und der kreisenden Scheibe *D* kann auch eine schneckenartige Vorrichtung *S* verwendet werden. Zur Aufnahme dieser Ausziehvorrichtung für den garen Kalk dient ein allseitig geschlossener Raum unterhalb des Brennschachtes. Die zur Verbrennung nöthige Luft wird durch Rohr *T* eingepresst [2]).

Fig. 197.



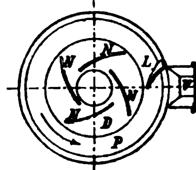


Fig. 198.

Mörtel aus einem Bauwerke, welches aus dem 3. Jahrh. n. Chr. stammt, enthielt nach W. Fahrion [3]):

1) Deutsche Zuckerindustrie 1887 S. 1556.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. *22.
3) Gewerbebl. f. Hessen 1888 S. 362.

	I	II	III	IV
Feuchtigkeit	0,97	1,32	2,41	1,55
Chem. geb. Wasser	3,05	2,76	2,90	3,33
Sand (in Salzs. unlösl.)	73,62	77,02	64,17	76,71
Kohlensauren Kalk	12,18	8,41	15,68	5,78
Kohlensaure Magnesia	0,38	0,42	1,24	1,14
Schwefelsauren Kalk	0,07	0,32	0,37	0,37
Kalk anderw. geb.	1,21	0,97	2,27	1,39
Lösliche Kieselsäure	1,11	1,37	2,46	1,08
Thonerde u. Eisenoxyd	7,44	7,35	8,33	8,17
Chlor, Alkalien	Spur	Spur	Spur	Spur

Gyps aus dem Huy ergab, mit 42 Proc. Wasser angemacht, nach Böhme[1]) nach 7 Tagen 6,5 bis 7,7 k/qcm., nach 28 Tagen 10,3 bis 12 k/qcm. Zugfestigkeit und eine Druckfestigkeit von 35,6 bis 46,5 k/qcm. nach 7 Tagen, 58,9 bis 68,2 k/qcm. nach 28 Tagen. — Alte Mörtelproben vom Dome zu Halberstadt enthielten:

	I	II	III	IV
Wasser	2,71	4,78	2,14	15,34
In HCl unlösl. SiO_2	55,87	31,14	38,92	21,25
In HCl unlösl. in HF unlösl.	8,70	4,48	4,93	2,72
Kalk	14,99	29,73	27,61	24,59
Magnesia	0,89	0,69	0,66	2,01
Thonerde und Fe_2O_3	4,96	2,70	3,01	2,27
Schwefelsäure	0,61	6,21	0,15	28,79
Kohlensäure	10,93	19,01	21,64	3,07
Alkalien	0,94	1,25	1,01	0,61
Demnach				
$CaSO_4$	1,04	10,56	0,26	48,94
$CaCO_3$	22,61	41,48	47,52	1,95
$MgCO_3$	1,87	1,45	1,39	4,22
Sonst. CaO	1,90	2,15	0,89	3,35

Altrömischer Mörtel, welcher einer kürzlich blosgelegten altrömischen Mauer in London entstammte, enthielt nach J. Spiller[2]):

Sand und Steine	46,48	Proc.
Kieselsäure in Säuren löslich	0,52	„
Kieselsäure in Alkalien löslich	10,44	„
Thonerde	3,00	„
Eisenoxyd	0,48	„
Kalk	20,02	„
Magnesia	0,76	„
Kohlensäure	13,03	„
Schwefelsäure	0,37	„
Natriumchlorid	Spur	
Wasser und Verlust	4,90	„

Die wahrscheinliche Zusammensetzung war also:

1) Mittheil. d. K. techn. Versuchsanst. Berlin 1888 S. 61.
2) Chemic. News 58 S. 189.

Sand	45,95	Proc.
Steintheilchen	0,53	„
Thonerde	3,00	„
Eisenoxyd	0,48	„
Calciumcarbonat . . .	27,73	„
Calciumsilicat	15,19	„
Calciumsulfat	0,63	„
Magnesiumcarbonat . .	1,59	„
Wasser und Verlust . .	4,90	„

Der Mörtel war der Analyse nach ursprünglich aus 3 Th. Sand und 1 Th. Kalk gemischt [1]).

Zur Herstellung feuerfester Steine werden nach J. Davenport (D. R. P. Nr. 44116) Schwerspath und Thonerde mit Kieselsäure in dem Verhältniss von 80 Th. Kieselsäure zu 10 Th. schwefelsaurem Baryt und 10 Th. Thonerde gemischt, wobei die Feuerbeständigkeit des Produktes durch Verringern des Gehaltes an Kieselsäure und entsprechendem Vermehren an Thonerde abgeschwächt werden kann.

Als feuerfeste Masse empfiehlt A. Feldmann (D. R. P. Nr. 44100) Fluormagnesium.

Eine Vorrichtung zum Formen von Hohlkörpern aus Cement beschreiben die Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall (*D. R. P. Nr. 43500).

Nach G. W. Reye (D. R. P. Nr. 44431) werden aus den festen Kieselguhrflötzen grössere Stücke gefördert. Dieselben werden in der Luft erst gut getrocknet und dann leicht angefeuert. Sie beginnen bald zu glimmen und glimmen dann ohne weiteres Feuer von selbst weiter, bis sie vollständig calcinirt sind. Das so behandelte Material wird mit Lack, Harz, Paraffin u. dgl. getränkt, wodurch es fähig wird, zu Stuckarbeiten, Mosaik, Isolirsteinen u. dgl. verwendet zu werden.

Gyps geht nach H. Le Chatelier [2]) bei 120 bis 130° in die Verbindung $2CaSO_4 + H_2O$ über (entsprechend den plâtre de Paris), bei 160 bis 170° wird er wasserfrei. Wird eine gesättigte Gypslösung auf 130 bis 150° in geschlossenem Rohr erhitzt, so scheiden sich Krystalle von $2CaSO_4 + H_2O$ ab, welche aber unter 130° leicht wieder Wasser aufnehmen. In Dampfkesseln scheidet sich dieselbe Verbindung in festen Krusten aus [3]).

1) Vgl. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 1889 S. 801.
2) Annal. des mines 1887 S. 346.
3) Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 218.

VI. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl und Brod.

Indischen Weizen untersuchte Th. Dietrich[1]). Er fand im Mittel von drei harten (I) und vier weichen Weizen (II):

	I	II
Wasser	12,66	12,50
Proteïn (N × 6,25)	12,07	9,88
Rohfett	2,09	2,11
Stickstofffreie Extractstoffe	69,71	72,15
Rohfaser	2,08	1,84
Asche	1,39	1,52
In Wasser lösl. stickstoffh. Stoffe (N × 6,25)	2,87	3,29
Zucker	6,16	5,16
Dextrin	9,70	7,21
Stärke	53,84	59,80

Die Zusammensetzung ist also nicht wesentlich verschieden von der anderer Weizen.

Um geölten Weizen zu erkennen ist nach H. Weigmann[2]) die Vermischung mit Bronze und Curcuma am empfindlichsten; die Campherprobe ist unsicher. Zum Abwaschen mit Aether müssen grössere Mengen verwendet werden. Ein ganz zuverlässiges Verfahren ist aber noch nicht bekannt.

Der Kleber im Weizenkorn bildet nach W. Johannsen[3]) den Hauptbestandtheil der stärkehaltigen Zellen des Endosperms. Die Menge desselben nimmt zu, wenn man den Teig einige Tage vor dem Waschen stehen lässt; so gaben 40 Grm. Mehl mit 30 Grm. Wasser geknetet:

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 309.
2) Chemikerztg. 1888 S. 1358.
3) Compt. rend. des trav. labor. Carlsberg Heft 7.

	frischen Kleber	dessen Wassergehalt	trockenen Kleber	Stickstoff	Menge des Stickstoffs
sogleich ausgewaschen . .	8 Grm.	61,6 Proc.	3,07 Grm.	13,13 Proc.	403 Milligrm.
nach 1 Stunde gewaschen .	10,6 „	62,7 „	3,95 „	13,39 „	530 „

Bei 0° erhält man keinen Kleber; steigert man die Temperatur, so nimmt die Menge des Klebers bis zu 40° immer mehr zu; über dieser Temperatur wird die erhaltene Klebermenge um so geringer, je höher die Wärme steigt. Es wurden z. B. je 40 Grm. Mehl auf verschiedene Temperaturen gebracht, dann je 30 Grm. Wasser von der entsprechenden Temperatur hinzugefügt, und nach einer halbstündigen Ruhe auf einem Haarsiebe ausgewaschen. Hierbei wurde erhalten:

bei	0°	5°	10°	15°	25°	40°	50°	60°	70°
feuchter Kleber	0	6	10	11,5	13	15,5	11,5	7	4 Grm.

Zur Prüfung der Angabe, ob hierbei ein Ferment thätig sei, wurde künstliches Mehl hergestellt durch Vermengen von getrocknetem und fein zerriebenem Kleber mit reiner Stärke und durch Kneten von frischem, feuchtem Kleber mit Stärke und darauffolgendem Trocknen und Pulvern des Teiges. Dieses künstliche Mehl eignet sich gut zur Darstellung des Klebers auf gewöhnliche Weise und erfordert nur ein wenig mehr Wasser im Teige. Gegen Wärme, Säuren, Sublimat u. dgl. verhält es sich wie gewöhnliches Mehl. Der Einfluss der Temperatur ist aus folgenden Versuchen ersichtlich, welche den obigen von Kjeldahl (1880) ähnlich sind, wobei jedoch 50 Grm. Mehl und 30 Grm. Wasser zur Herstellung des Teiges verwendet wurden:

Temperatur .	0°	9°	19°	30°	40°	50°	60°
frischer Kleber	0	6,2	8,2	9	5	0,5	0 Grm.

Das Quecksilberchlorid wirkt auf das künstliche Mehl ebenso, wie auf das gewöhnliche. Es gaben z. B. 40 Grm. Weizenmehl mit 20 Grm. Wasser angerührt:

mit Wasser ausgewaschen .	9,5 Grm. feuchten Kleber
„ 0,1proc. Sublimatlösung	6,5 „ „ „
„ 1 „ „	0 „ „ „

Dieselbe Menge künstliches Mehl mit 25 Grm. Wasser angerührt, lieferte:

mit Wasser ausgewaschen .	6,4 Grm. feuchten Kleber
„ 0,1proc. Sublimatlösung	2,4 „ „ „
„ 1 „ „	0 „ „ „

Darnach erscheint die Annahme eines kleberbildenden Fermentes überflüssig. In der Kälte geht die Aufweichung der Proteïntheilchen sehr langsam vor sich; sie hängen nur wenig aneinander und fallen daher durch das Sieb, und in einer sehr hohen Wärme gerinnen die Klebertheilchen oder werden gelöst. Dass durch die Ruhe des Teiges der Kleber vermehrt wird, erklärt sich leicht durch die grössere Klebrigkeit,

welche dieser erhält. — Die Gewebe des Kornes enthalten weder ein lösliches noch ein unlösliches Ferment, welches den Kleber zersetzt.

Zur Bestimmung der Holzfaser im Mehl mischt Balland[1]) 25 Grm. Mehl mit 150 Kubikcentim. verdünnter Salzsäure (1:20), kocht bis zur Verzuckerung der Stärke, filtrirt die Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand mit 100 Kubikcentim. 10proc. Kalilauge, filtrirt, wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether aus.

Russisches Getreide hat nach M. Popow[2]) folgende mittlere Zusammensetzung:

	Wasser	Stickstoffhaltige Stoffe	Fett	Stickstofffreie Stoffe	Cellulose	Mineralbestandtheile	Stickstoff in der getrockneten Probe
Weizen (44 Analysen)	11,92	18,25	1,57	64,82	2,23	1,71	3,14
Roggen (15 Analysen)	12,78	13,15	1,72	68,65	1,80	1,90	2,40

Bemerkenswerth ist der hohe Stickstoffgehalt, besonders bei den Weizenproben. In Russland wird meistens Brod von Roggenmehl gegessen, Weizenbrod ist nur im Süden, Südosten und in den Städten bekannt. Im Handel sind 4 Sorten Roggenmehl und wenigstens 10 Sorten Weizenmehl. Das Roggenbrod wird mit Hülfe von altem Sauerteig bereitet, während bei dem Weizenbrod Presshefe Verwendung findet. Zur Herstellung von Brod mit Hopfenhefe lässt man 200 Grm. Hopfen mit 12 Liter Wasser kochen, bis die Hälfte desselben verdampft ist. Nach dem Filtriren fügt man 1 bis 1,5 Kilogrm. Weizenmehl hinzu, bringt die Mischung in ein glasirtes Gefäss, deckt dasselbe zu und lässt es bei 30° stehen. Nach etwa 2 Tagen kann die Hefe verwendet werden. Dieselbe besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus Saccharomyces minor, mit unbeweglichen graden Mikroben vermischt, welche etwa 0,0008 Millim. dick und 0,005 bis 0,008 Millim. lang sind. Die Hefe ist ausserordentlich wirksam. Man mischt 2 bis 4 Gläser dieser Hefe mit Mehl zu einem steifen Teig und lässt ihn 10 Stunden bei 30° stehen, kocht inzwischen 200 Grm. Hopfen mit 12 Liter Wasser, gibt durch ein Sieb, fügt 4 bis 5 Kilogrm. Mehl hinzu, mischt das Ganze mit dem steifen Teig und lässt weiter 3 bis 5 Stunden gähren. Man verdünnt nun stark mit Wasser, lässt wiederum einige Stunden stehen, fügt darauf weiter Mehl und Wasser zu und nach etwa 3 Stunden 70 bis 120 Liter Wasser und 160 bis 240 Kilogrm. Mehl. Nach 1 bis 2 Stunden kann der Teig gebacken werden. — Um die Zusammen-

1) Journ. de pharm. et de chim. 17 S. 600.
2) Monit. scient. 1888 S. 826.

setzung des russischen Brodes festzustellen analysirte Popow 26 Proben aus verschiedenen Gegenden Russlands:

	Wasser	Säure	Fett	Stickstoffhaltige Stoffe	Asche	Zucker	Stärke Dextrin Gummi	Cellulose
Weizenmehlbrod	28,09	0,16	1,46	10,40	1,00	2,29	56,23	0,19
„ aus dem feinsten Mehl	34,69	0,20	0,32	10,68	1,41	0,38	52,03	0,26
Weizenmehlbrod, gewöhnl.	39,01	0,65	0,50	12,65	1,56	1,92	42,65	0,93
Roggenmehlbrod der Städte	43,20	0,62	0,50	8,09	1,50	1,08	43,58	1,22
„ des Landes	36,00	1,01	0,67	7,66	1,60	1,49	49,81	1,64

Brodgährung. Nach C. Dünnenberger[1]) findet bei der Brodgährung zweifellos im Wesentlichen eine alkoholische Gährung statt. Eine solche kann veranlasst werden durch die Sprosshefe, ferner durch Bacterien und Schimmelpilze, nicht aber durch ungeformte Fermente. Bei den zu Teig verwendeten Stoffen kommen von geformten Fermenten nur Sprosshefe und Bacterien in Frage. Als Gährmaterial dienen diesen Mikroorganismen im Wesentlichen Kohlehydrate aus den Gruppen der Glykose ($C_6H_{12}O_6$), der Disaccharate ($C_{12}H_{22}O_{11}$) und der Stärke ($(C_6H_{10}O_5)n$). Im Mehle findet sich nun Stärke und nach einigen Angaben auch Zucker. Da bei der Brodbereitung Kohlehydrate zu 1 bis 2 Proc. verschwinden, wogegen gleichzeitig sich erhebliche Mengen Alkohol und Kohlensäure bilden, so ist dieser Verlust mit grösster Wahrscheinlichkeit auf eine Umwandlung des Zuckers bez. der Stärke zurückzuführen. — Je drei mit Baumwollpfropf verschlossene, eine Stunde bei 160° sterilisirte Erlenmeyer'sche Kölbchen wurden nun folgenderweise beschickt:

Nr. 1	Wasser	40,0	NH_4NO_3	0,2	Hefenasche	0,1	Traubenzucker	2,0
Nr. 2	„	40,0	„	0,2	„	0,1	Rohrzucker	2,0
Nr. 3	„	40,0	„	0,2	„	0,1	Getreidemehl	2,0
Nr. 4	„	40,0	„	0,2	„	0,1	Kartoffelstärke	2,0

hierauf sterilisirt und mit in Koch'scher Nährgelatine gezogenen Hefereinculturen geimpft. Es war anzunehmen, dass Gährung eintrete jedenfalls bei 1 und 2, ferner vielleicht bei 3, nicht aber bei 4, unter der Voraussetzung, dass Sprosshefe die Stärke nicht zu verzuckern und somit auch nicht zu vergähren vermöge. Nach langem Stehen trat aber nirgend Gährung ein, auch nicht als Ammoniumnitrat durch Ammoniumtartrat ersetzt wurde. — Auch Versuche, bei denen Asparagin als stickstoffhaltige Nahrung eingeführt worden war, waren von negativem Erfolge. Die Hefe hatte sich zwar in allen Proben vermehrt, aber ihr

1) Inauguraldissert.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 501.

Zellinhalt schien etwas contrahirt, d. h. anormal zu sein. Dann wurden die von Ad. Mayer als Normalaschenansatz bezeichneten Salze verwendet, zudem gelangte bei diesem Versuche Hefe aus einmaliger Uebersaat zur Verwendung. Nach 16tägigem Stehen bei 1, 2, 3 mässige, kurz andauernde Gasentwicklung, nicht aber bei 4. Die Gährung blieb sich gleich auch bei Einleiten eines durch Waschen gereinigten Luftstromes. — Dagegen erfolgte energische Gährung bei 1, 2 und 3 (nicht bei 4), als statt in gewöhnlicher Nährgelatine gezüchteter reiner Hefe ausgewaschene Press- und Bierhefe verwendet wurde, aus der die Bacterien zum grössten Theile durch Abschwemmen entfernt worden waren. Es folgt hieraus, dass Sprosshefe, in Koch'scher Nährgelatine gezogen, ihre physiologische Wirkung theilweise, bez. bei weitgetriebener Uebersaat ganz einbüsst; ferner dass Sprosshefe das Stärkemehl nicht zu verzuckern vermag; denn wäre das der Fall gewesen, so hätte sie den entstandenen Zucker auch vergohren. No. 4 wurde durch Fehling'sche Lösung auch nicht reducirt. Da hingegen bei 3 Gährung eintrat, so musste Zucker vorhanden sein; Bacterien konnten ihn nicht gebildet haben, da sie bei den ersteren Versuchen durch Sterilisation vernichtet, bei letzteren in zu geringer Anzahl vorhanden waren; der Zucker muss daher entweder vorgebildet gewesen oder durch ein ungeformtes Ferment entstanden sein. — Anschliessend an diese Versuche wurde auch das von der Sprosshefe ausgeschiedene Ferment, das Invertin, untersucht, unter Berücksichtigung der Darstellung und der Concentrationsverhältnisse nach Barth (Ber. 11. 474). Mikroben waren von der invertirenden Wirkung ausgeschlossen, in der einen Versuchsreihe durch Anwendung einer 1stündigen Sterilisation des Enzyms bei 80°, in der anderen durch Zusatz von 10proc. Blausäure zu der mit Invertin versetzten Rohrzucker- bez. Kleisterprobe. Rohrzucker wurde in beiden Versuchen invertirt, der Kleister jedoch nicht verändert. Zudem ist also für das Invertin und damit wohl für alle Enzyme dargethan, dass ihre Wirkung eine rein chemisch-physikalische ist und ohne die Thätigkeit von Bacterien zu Stande kommt. — Die mikroskopische Prüfung von Mehl lässt darin Spaltpilze in ziemlicher Anzahl erkennen, dagegen keine Hefezellen; wogegen in allen untersuchten Proben von Sauerteig und Hab[1]) neben Bacterien auch Sprosshefe, wenngleich in numerisch geringerer Menge, vorhanden war. — Da im Wesentlichen eine alkoholische Gährung im Teige stattfindet, andererseits es eine vielfach ausgesprochene Ansicht ist, dass es stärkeumwandelnde (saccharificirende) Bacterien gebe, so ist klar, dass von den vielen, nicht pathogenen Spaltpilzen hier als saccharificirende in erster Linie in Betracht kommen: die Bacterien, welche sich im Mehl vorfinden, dann auch die Sauerteig- und die Hab-Bacterien. Von diesen, sowie auch dem Milchsäurebacillus und den Bacterien, welche sich in

1) Hab, Hebel ist Sauerteig, zu dessen Anfrischen ein Hopfenabsud unter Malzzusatz (eine etwa 12proc. Malzbrühe) genommen wird.

einem nicht sterilisirten Kleieauszug entwickelt hatten, wurde eine einmalige Aussaat in Koch'scher Nährgelatine gemacht, nicht sowohl um eine Reincultur zu erhalten, als namentlich etwa vorhandene ungeformte Fermente durch die dabei entstehende Verdünnung auf Null zu reduciren, und damit dann sterilisirte, nährsalzhaltige Kleisterproben inficirt. Allein es trat in keinem Falle die erwartete Wirkung ein, auch nach langem Stehen konnte kein Zucker nachgewiesen werden. Wenn man von einer Abschwächung der physiologischen Wirkung der Bacterien durch Cultur absieht, ein Einwand, der übrigens erst bewiesen werden müsste, so ergeben diese Versuche, dass keine der obigen Bacterien Stärke in Zucker, und diesen in Alkohol und Kohlensäure überzuführen, im Stande seien. — Daraus ergibt sich, dass alkoholische Gährung zwar durch die Sprosshefe veranlasst wird, wogegen die Hefe sowohl, wie die angeführten Bacterien auf Stärke nicht wirken. Wenn nun Hefe, welche in jedem gesäuerten Brodteige nachweisbar ist, die alkoholische Gährung vollzieht, so muss ihr Zucker zu Gebote stehen, und wenn dieser nicht vorhanden ist, so kann er wohl nur durch ein ungeformtes Ferment unter Einwirkung des Wassers entstanden sein. — Mit dem Namen „Cerealin" hat Mège-Mouriés einen in der Kleie enthaltenen Stoff benannt. Nachdem die Wirkung physiologischer Gifte auf Aussaaten von Spaltpilzen in Nährgelatine und Agar-Agar studirt worden war, woraus sich ergeben hat, dass von Chloroform und Blausäure nur letztere verwendbar ist, um die Mikroben wenigstens zeitweilig zu sterilisiren, wurde dieses Ergebniss auf Mehlproben angewendet, die für sich und auch mit Kleie gemengt mit sterilisirtem Wasser und Blausäure in Berührung gelassen wurden. Nach dem Verjagen der Blausäure wurde im Filtrate durch Fehling'sche Lösung Zucker angezeigt, welcher nicht durch Bacterien, sondern nur durch ein ungeformtes Ferment entstanden sein konnte. — Nun wurde ein nach Hager (Untersuchungen 1874 S. 387) dargestelltes Cerealin aus Kleie wie folgt verwendet:

Nr. 1 Stärkekleister allein
Nr. 2 Cerealinlösung allein
Nr. 3 Kleister + 15 Kubikcentim. Cerealinlösung
} im Thermostaten bei 70° Gehalt.
Nr. 4 Cerealinlösung, bei Zimmertemperatur hingestellt, worin sich die früher verwendeten Bacterien entwickelten.

Schon nach 4stündigem Stehen hatte sich in Nr. 3 der Kleister gelöst. Da Aussaaten der saccharificirten Proben keine Colonien lieferten, so ist hiermit unwiderlegbar dargethan, dass keine Bacterien, sondern nur dieses bisher in seinen Eigenschaften nicht sicher bekannte „Cerealin" diese diastatische Wirkung ausgeübt haben konnte. Von drei abgewogenen Proben Sauerteig, deren eine 1 Proc. Weinsäure (c), die andere 0,5 Proc. (b) und die dritte keine Weinsäure enthielt (a), ging a am meisten auf, c am wenigsten. Durch den Säurezusatz wurden die Bacterien sowohl wie auch das Cerealin geschädigt, nicht aber die Hefe. Daraus erklärt sich das verschieden starke Aufgehen. — Aus weiteren Versuchen ergibt

sich, dass die zur Brodgährung nöthige Zuckermenge nur eine kleine ist; ferner, dass vor der Teigbereitung schon Zucker im lufttrockenen Mehl (mit 12 bis 15 Proc. HO_2) gebildet werden kann; weiterhin, dass das Aufgehen des Teiges keineswegs etwa proportional ist der vorhandenen Zuckermenge. — Eine Teigprobe, bestehend aus Mehl und Wasser, geht nach vier- bis sechstägigem Stehen auf, eine gleiche mit 1 Proc. Weinsäure versetzt, in derselben Zeit gar nicht. Im ersten Falle findet durch die Mehlbacterien Säuregährung statt, im zweiten dagegen konnten sich die Bacterien wegen des Säurezusatzes nicht vermehren und somit keine Gährwirkung ausüben. — Mehlteig + $^1/_4$ Sauerteig (Bacterien + Hefe) hebt sich nach 10 Stunden, Mehlteig + $^1/_8$ Sauerteig (Bacterien + Hefe) + 1 Proc. Weinsäure hebt sich ebenfalls in dieser Zeit. — Auch das ist erklärlich, sobald man weiss, dass nur die Hefe wirkt, welche durch die Säure unverändert bleibt. — Es ist durch Versuche gezeigt worden, dass Bacterien die normale alkoholische Brodgährung nicht besorgen können, dagegen gelang auch ein direkter Beweis dafür, dass die Hefe in der quantitativen Menge, einem Teige aus Mehl und Wasser zugesetzt, wie sie im Sauerteige vorkommt, die Gährung allein vollziehen kann. Ein solcher Teig begann nach 4 Stunden sich zu heben, während ein Teig aus Mehl (und Bacterien) und Wasser erst nach 4 bis 6tägigem Stehen aufgeht. Dieses Verhalten zeigt, dass auch die Hefe im Sauerteig und dem damit bereiteten Brodteige in genügender Menge vorhanden ist, um in der bei der praktischen Bäckerei innegehaltenen Zeit für sich allein durch alkoholische Gährung die gewünschte Wirkung auszuüben. — Es ist besser, als Lockerungsmittel statt Sauerteig den Hab zu verwenden, wobei also statt Wasser eine Malzbrühe verwendet wird. Denn einestheils wird der Hefe dadurch geradezu ihre specifische Nahrung geboten, bei der sie auch in der gehopften Bierwürze so gut gedeiht, andererseits führt man in Form von Maltose eine Zuckerart ein, die dem Brodteige keinen ungewöhnlich süssen Geschmack verleiht. Wenn so die Hefe unter günstigen Verhältnissen gedeiht, so kann sie auch die höchste Gährthätigkeit entfalten. Hierdurch ist sie aber concurrenzfähiger gemacht gegenüber den vorhandenen säurebildenden Bacterien, indem sie nicht sowohl durch deren Säurebildung beeinflusst wird, als vielmehr durch ihre eigene Gährthätigkeit auf die übrigen Mikroben giftig wirkt. — Die normale Brodgährung ist somit eine alkoholische, wenn man als Lockerungsmittel Hefe, Hab oder Sauerteig verwendet. Als einzig wesentlicher Gährorganismus ist die Sprosshefe zu betrachten. Als Gährmaterial dient derselben die Maltose, welche aus einem Theile der Stärke des Mehles unter Einwirkung des Cerealins entsteht. Bacterien sind für die normale Brodgährung eine unnöthige Verunreinigung und durchaus entbehrlich. Das Aufgehen des Brodteiges wird in erster Linie bedingt durch die bei der alkoholischen Gährung auftretende Kohlensäure. Ferner sind in Folge der durch die Backofentemperatur bedingten Ausdehnung bez. Vergasung an der hebenden Wirkung betheiligt: Luft (welche beim Kneten eingeführt wird), Alkohol und Wasser und weiter-

hin in untergeordneter Weise noch allfällige durch Bacterien gebildete flüchtige Fettsäuren.

Das Backpulver von W. G. Dunn (Engl. Pat. 1886 Nr. 11 995) besteht aus Mehl, Weinsäure, Natriumbicarbonat und etwas Kaliumchlorat.

Teigknetmaschinen wurden angegeben von J. S. Barenys (*D. R. P. Nr. 45 619), — J. F. Schröter (*D. R. P. Nr. 44 105), — E. Martini (*D. R. P. Nr. 44 108), — A. Waltmann (*D. R. P. Nr. 42 251).

Beim Backofen von G. Horn (*D. R. P. Nr. 44 403) ist zwischen Feuerraum und Backraum eine Lufterhitzungskammer eingeschaltet.

Einen ringförmigen Backofen beschreibt L. Kubala (D. R. P. Nr. 42 755), — J. Napieralski (*D. R. P. Nr. 42 460) einen Backofen mit ununterbrochenem Betriebe [1]).

Etagenbacköfen wurden angegeben von F. W. Bergmann (*D. R. P. Nr. 44 197) und W. Mulaczek (*D. R. P. Nr. 41 916).

Beim Backofen von R. Ismer (*D. R. P. Nr. 42 026) werden Backherd und Gewölbe aus einer Vereinigung von zugleich zur Heizung dienenden Wasserröhren und Formsteinen hergestellt. — Auf die Angaben von H. W. Butzke (*D. R. P. Nr. 43 864), F. H. Reif (*D. R. P. Nr. 44 548), — W. Schenk (*D. R. P. Nr. 42 266) und F. H. Starke (*D. R. P. Nr. 42 384) sei verwiesen.

Stärke und Dextrin.

Zur Stärkebestimmung in Getreidekörnern ist nach C. Monheim [2]) das Asboth'sche Verfahren (J. 1887. 864) ganz unbrauchbar.

Die Bestimmung von Stärke mittels Baryt ist nach F. Seyfert [3]) ungenau.

Die Verbindungen der Stärke mit den alkalischen Erden untersuchte eingehend C. J. Lintner [4]); er gelangt zu folgenden Ergebnissen: 1. Zuckerkalklösungen fällen aus verdünnten Stärkelösungen alle Stärke als Stärkekalkverbindung. Dextrine werden nicht gefällt. — 2. 1 Th. Stärke vermag verschiedene Kalkmengen zu binden und zwar um so grössere Mengen, je mehr Kalk auf 1 Th. Stärke vorhanden war. Als Maximum wurde auf 1 Th. Stärke 0,3164 Th. Kalk, als Minimum 0,0952 Th. Kalk gefunden, welche Werthe auf Verbindungen $C_6H_{10}O_5CaO$ und $(C_6H_{10}O_5)_4CaO$ schliessen lassen. — 3. Barytwasser verhält sich der Stärke gegenüber wie Zuckerkalklösung. Als Maximum und als Minimum wurden Werthe gefunden, welche annähernd Verbindungen von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2BaO$ und $(C_6H_{10}O_5)_3BaO$ zu-

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 264.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 65 u. 400.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 126.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 233.

kommen. — 4. Bei Gegenwart von wenig Alkohol geben auch die Dextrine mit Baryt Niederschläge. — 5. Strontianwasser und Zuckerstrontianlösungen fällen die Stärke nicht vollständig. Unter Anwendung von Alkohol gelingt es jedoch, auch mit Zuckerstrontianlösung die Stärke quantitativ auszufällen. — 6. Zur quantitativen Bestimmung der Stärke können die alkalischen Erden nicht mit genügender Sicherheit direkt verwendet werden.

Die Stärkebestimmungsverfahren verglich A. L. Winton[1]). Er hält die direkte Verzuckerung nach Sachse für die Stärkebestimmung in Kartoffeln und Getreidekörnern als das einfachste und sicherste Verfahren. Die maassanalytische Stärkebestimmung nach Asboth (vgl. S. 839) verwirft Winton ebenfalls. Die Ergebnisse sollen in allen Fällen, selbst bei reiner Stärke, viel zu niedrig ausfallen, und ausserdem soll z. B. bei Kartoffeln nur eine annähernde Bestimmung des Neutralitätspunktes erfolgen können, so dass mehrere Resultate einer Probe nicht einmal unter sich übereinstimmen.

Jodstärke entspricht nach F. Seyfert[2]) der Formel $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$. Ist die Formel richtig, so muss die Menge Jod, welche eine gewisse Menge Stärke aus einer Jodlösung an sich reisst, wenn sie mit 4,37 multiplicirt wird, die vorhandene Menge Stärke geben. In ganz ähnlicher Weise, wie die Zusammensetzung der Jodstärke, wurde versucht, in sehr fein gemahlenem Mehl von getrockneten Kartoffeln den Gehalt an Stärkemehl zu ermitteln. Es wurden in einer Kartoffelprobe, welche nach der gewöhnlichen „Kupfermethode" 73,10 Proc. Stärke in der Trockensubstanz enthielt, nach der Bestimmung mittels Jod 73,00 Proc. Stärke gefunden. Eine zweite Probe enthielt nach Asboth's Barytverfahren 73,64 Proc. Stärke, nach der Bestimmung mittels Jod 73,90 Proc., eine dritte enthielt nach der Barytmethode 71,92 Proc., nach dem Verfahren mittels Jod 72,09 Proc. Eine Bestimmung der Stärke mittels Jod auf titrimetrischem Wege ist somit unmöglich. Die beschriebene Art der Ermittelung der Zusammensetzung der Jodstärke gibt gleichzeitig ein Verfahren an die Hand, wie in einem Stärkemehle der Gehalt an Stärke sich in verhältnissmässig kurzer Zeit ermitteln lässt. 1 Grm. Stärke wird in einem Medicinglase mit 100 bis 150 Kubikcentim. heissem Wasser übergossen und im siedenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln völlig verkleistert. Dies ist nach etwa 2 Stunden der Fall. Man spült in einen 500 Kubikcentim. fassenden Messkolben, gibt 50 Kubikcentim. einer Jodlösung zu, die möglichst wenig Jodkalium und im Liter 12 bis 13 Grm. Jod enthält, ferner 20 Kubikcentim. concentrirte Salzsäure, füllt zur Marke auf und schüttelt gut durch. Nachdem sich der Niederschlag so weit gesetzt hat, dass sich zweimal 100 oder 2 mal 50 Kubikcentim. von der überstehenden klaren Jodlösung entnehmen lassen, titrirt man mit Natriumhyposulfitlösung die entnommenen Volumina zurück. Die in den Nieder-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 273.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 15.

schlag übergegangene Menge Stärke gibt mit 4,37 multiplicirt die vorhandene Menge Stärkesubstanz oder mit 4,41 multiplicirt die vorhanden gewesene trockene Menge Stärkekörner.

Bestimmung der Stärke in Getreidearten. Nach H. Schreib[1]) steht es jedenfalls fest, dass die direkte Bestimmung der Stärke in Körnerfrüchten in vielen Fällen grossen Werth für die Praxis hat, wenn es auch wohl nirgend üblich ist, dass die Früchte nach den Procenten des Stärkegehalts bezahlt werden. Dies hat seinen Grund einestheils in der Unvollkommenheit der analytischen Verfahren, andererseits kommt aber auch in Betracht, dass ausser dem Stärkegehalt noch andere Umstände mit in Rechnung gezogen werden müssen, z. B. die in den Früchten vorhandene Nichtstärke, deren Menge und Beschaffenheit. Die Unvollkommenheit der Verfahren zur Stärkebestimmung liegt namentlich darin, dass durch die Analyse nur mehr oder weniger genau angegeben wird, wie viel Stärke überhaupt vorhanden ist, aber die Beschaffenheit der Stärke wird nicht ermittelt. Es wird bei der chemischen Bestimmung also die sämmtliche Stärke in solchen Früchten, die durch Nässe, Selbsterhitzung u. dgl. gelitten haben, als Stärke gefunden, einerlei ob dieselbe verändert ist oder nicht. Derartige Beschädigung der Früchte verursacht aber stets die Veränderung eines mehr oder weniger grossen Theils der Stärke, indem dieselbe in eine lösliche Form übergeführt wird. Für die Gährungsgewerbe mag das meist ziemlich gleichgültig sein, aber nicht für die Stärkefabrikation. Bei dieser geht lösliche oder aufgequollene Stärke im Betriebe verloren. Zuweilen ist dann auch die gewonnene Stärke von schlechter Beschaffenheit. Der Stärkefabrikant kann sich daher nicht allein auf die chemische Analyse verlassen, besonders nicht auf die Stärkebestimmung allein, hier müssen noch mikroskopische und physikalische Prüfungen aushelfen. — Es ist ferner noch ausser der Stärke die Art und Menge der Nichtstärke in den Früchten von Bedeutung. Bei den meisten Früchten, welche zur Stärkebestimmung verwandt werden, sind die Proteïne diejenigen Bestandtheile, die bei der Werthschätzung hauptsächlich beachtet werden müssen. Zuweilen haben dieselben einen gewissen Werth, z. B. der Kleber im Weizen, welcher, als sogenannter Wiener Leim oder Schusterleim präparirt, einen höheren Preis besitzt als die Stärke. Meistens ist dies aber nicht der Fall. Bei der Fabrikation von Reisstärke, und dasselbe gilt auch wohl von Maisstärke, liebt man den Kleber nicht, und es muss daher Sorge des Fabrikanten sein, Reis zu erhalten, der an Proteïn arm ist. Die Proteïne im Reis sind ziemlich werthlos, es ist ja möglich, dass man noch lernen wird, sie höher zu verwerthen, heute haben sie nur Futter- oder Düngerwerth. Gegen die Proteïnstoffe im Reis spricht ferner, dass dieselben, wenigstens theilweise, sehr schwierig von der Stärke zu trennen sind. Das Proteïn, oder um den technischen Ausdruck zu gebrauchen, der Kleber nimmt im Verlauf des Betriebes leicht eine schleimige,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 694.

schwammige Beschaffenheit an und hält dann mit grosser Hartnäckigkeit Stärke zurück, welche durch Anwendung der gebräuchlichen mechanischen Mittel, als Schleudern, Cylindersiebe, Pressen u. dgl. nicht herausgeholt werden kann. Man muss rechnen, dass auf jedes Procent Proteïn 1 Proc. Stärke in den Abfällen verloren geht. Es ist demnach durchaus nöthig, die Menge des Klebers zu wissen; der Stärkegehalt kann allein nicht entscheiden, welche von zwei Reisproben die beste ist. So ist z. B. ein Reis mit 78 Proc. Stärke und 4 Proc. Proteïn für die Stärkefabrikation werthvoller als ein solcher mit 80 Proc. Stärke und 8 Proc. Proteïn, obgleich letzterer der stärkereichere ist. Für die Fabrikation muss eben berechnet werden, dass ersterer 74 Proc. und letzterer nur 72 Proc. gewinnbare Stärke enthält. Die Menge der letzteren findet man durch Abzug des Proteïns von der Stärke. — Daraus ergibt sich, dass es für den Stärkefabrikanten ebenso wichtig ist, die Menge des Proteïns zu erfahren wie den Stärkegehalt. — Von den ausser Proteïn zur Nichtstärke gehörigen Stoffen schwanken nur zwei in etwas grösseren Grenzen, nämlich Feuchtigkeit und Asche; die Menge der übrigen Bestandtheile: Fett, Zucker, Gummi und Cellulose sind in dem zur Reisstärkefabrikation fast ausschliesslich verwendeten Bruchreis sehr gleichmässig, so dass man stets eine bestimmte Zahl dafür ansetzen kann. Da die Proteïnbestimmung in jedem Falle, und zwar möglichst genau gemacht werden muss, es ferner wichtig ist, auch Feuchtigkeit und Asche zu bestimmen, die übrigen Nichtstärkebestandtheile in kaum wechselnden Mengen vorhanden sind, wird im Laboratorium der Reisstärkefabrik in Salzufeln nur Proteïn, Feuchtigkeit und Asche bestimmt und zu der erhaltenen Summe eine feste Zahl für Fett, Zucker, Gummi und Cellulose zugezählt, der Rest ergibt dann den Stärkegehalt. Dieses Verfahren wird allerdings nur bei Bruchreis angewandt, welcher fast allein zur Reisstärkefabrikation benutzt wird. Bruchreis ist der Abgang aus dem polirten Reis und besteht aus den kleinen und zerbrochenen Körnern desselben, welche man, da für Speisezwecke viel auf grosse Körner gegeben wird, aussichtet. Der Bruchreis stellt also nur den innern Kern des Reiskorns dar, die äussere Schicht, die sogenannte Silberhaut, ist völlig entfernt. Letztere ist verhältnissmässig bedeutend reicher an Proteïn und Fett als der innere Kern, auch ist die Menge des Fettes und der Cellulose in ihr stark schwankend. Das aus der Silberhaut gewonnene Reismehl enthält bis zu 16 Proc. Fett und 14 Proc. Proteïn, während der ganze Reis höchstens 9,0 Proc. Proteïn und 1,0 Proc. Fett enthält. Die Summe der Nichtstärkebestandtheile, für welche Schreib eine feste Zahl ansetzt, hat er im Bruchreis um höchstens 0,5 Proc. schwankend gefunden. Hierbei kommt noch in Betracht, dass ein Minus des einen Bestandtheils meistens durch ein Plus des andern ausgeglichen wird. Viele Untersuchungen haben gezeigt, dass bei dem von Schreib angewendeten Verfahren der Fehler bezüglich der gefundenen Stärkemenge jedenfalls nicht grösser ist, als bei der direkten Bestimmung. Zur direkten Bestimmung der Stärke wurde das Verfahren nach Lintner angewendet und dabei nicht selten Differenzen von etwa

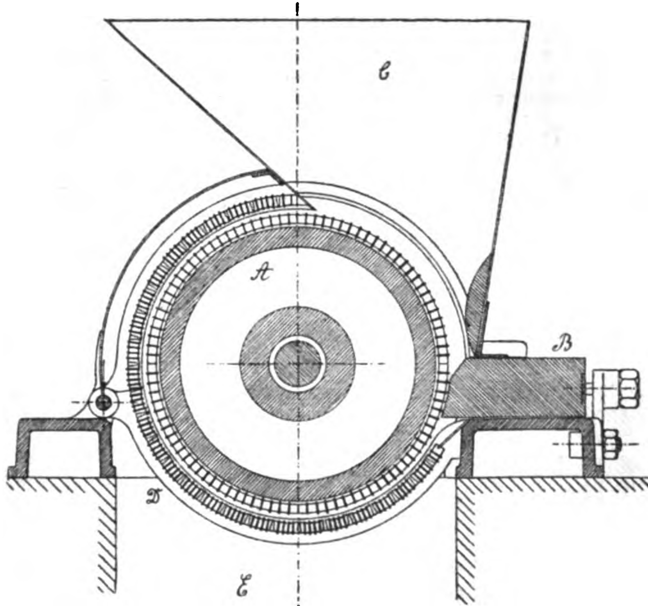
1 Proc. gefunden, obgleich dasselbe noch immer andern Verfahren gegenüber die am besten übereinstimmenden Resultate ergab. Bei den Inversionsverfahren werden Gummi und Zucker als Stärke gefunden, es muss also auch hier eine Correctur angebracht werden. Fehler, welche durch eine solche Correctur unter Zugrundelegung einer festen Zahl entstehen, können demnach auch bei der direkten Stärkebestimmung vorkommen. Es klingt ja im ersten Augenblick etwas sonderbar, wenn man vorzieht, statt der Bestimmung nur eines Stoffes mehrere andere zu bestimmen. In Wirklichkeit ist aber im vorliegenden Falle letzteres viel einfacher. Die Stärkebestimmung nach Lintner ist immerhin etwas umständlich und verlangt grosse Aufmerksamkeit und viel Zeit. Jedenfalls ist es durch das von Schreib angewandte Verfahren viel schneller möglich, ein Urtheil über eine Probe zu erhalten, als mit dem Inversionsverfahren, da man bei diesem doch mindestens 6 Stunden im Druckfläschchen erhitzen muss. Die Stickstoffbestimmung verlangt wenig Aufmerksamkeit, die Bestimmung der Feuchtigkeit und Asche kann dem dazu angelernten Laboratoriumswärter überlassen werden. Es ist so möglich, eine Probe in etwa 4 Stunden fertig zu haben; das ist für die Praxis von grossem Werth. — Das von Asboth veröffentlichte Verfahren der Stärkebestimmung mittels Baryt gibt bei Früchten unsichere Resultate. Namentlich ist dies beim Reis der Fall, da bei diesem, auch in ganz feingemahlenem Zustande, die Verkleisterung sehr schwierig vor sich geht. Die Prüfung des Reises auf die geschilderte Art hat für die Praxis sehr brauchbare Resultate gegeben, während die Beurtheilung der Proben nach der Stärkebestimmung allein häufig falsch ausfiel, da die Ausbeute im Betriebe dem analytischen Befunde durchaus nicht entsprach. Bei derartigen Fällen hatte die genaueste Nachuntersuchung der Proben und die sorgsamste Controle des Betriebes keine Aufklärung gegeben. Erst durch die Berücksichtigung des Proteïngehaltes stellte sich heraus, dass dieser die Schuld trug. — Es wurde bereits bemerkt, dass auch die Art des Proteïns bei der Werthschätzung des Reises in Betracht kommt. In der Fabrikation wird bekanntlich der Reis, in welchem die einzelnen Stärkekörner sehr innig verkittet sind, in Natronlauge eingequellt. Hierbei löst sich ein Theil des Proteïns, wodurch die Körner weich werden und nun leicht vermahlen werden können. Namentlich zerfallen dadurch auch die zusammengesetzten Stärkekörner in Einzelkörner, was sehr wichtig ist, da die grossen zusammengesetzten Körner entweder im Laufe der Fabrikation zusammen mit dem Kleber durch die feinen Seidensiebe ausgeschieden werden oder aber, wenn sie in die fertige Stärke gelangen, dieser schlechte Eigenschaften geben. Je grösser der Theil des Proteïns ist, welcher bei dem Einquellen in Lösung geht und so auf chemischem Wege entfernt werden kann, desto besser ist es für die Fabrikation, denn um so weniger Proteïn ist nachher im Betriebe mechanisch aus der Stärke abzuscheiden. Die Menge des löslichen Proteïns ist im Reis aber ziemlich verschieden, es ist daher zur genauen Werthschätzung eines Reises zur Stärkefabrikation erforderlich, den löslichen Theil des Proteïns zu be-

stimmen. Die Prüfung der Stärke wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass eine bestimmte Menge derselben mit einer abgemessenen Menge Wasser zu Kleister verkocht wird. Den noch heissen Kleister gibt man in ein flaches Porzellanschälchen von etwa 60 Kubikcentim. Inhalt, so dass dasselbe vollständig damit gefüllt ist. Man beobachtet dann nach dem Erkalten des Kleisters, ob derselbe beim Umdrehen des Schälchens oder Halten desselben auf der Kante haften bleibt oder herausfliesst. So einfach die Ausführung dieser Prüfung ist, so wird man dennoch schlecht übereinstimmende Resultate erhalten, wenn die Zeit des Kochens nicht gleichmässig innegehalten wird. — Weizenstärke enthält fast stets freie Säure, Reis- und Maisstärke hingegen freies Alkali. Diese wirken bei etwas längerem Kochen auf die Stärke ein, es bildet sich lösliche Stärke bez. Gummi und der Kleister wird dünnflüssig. Auch die Wahl des Kochgefässes spielt eine grosse Rolle, es ist nicht einerlei, ob man Metall- oder Porzellangefässe anwendet. Erstere leiten die Hitze sehr schnell und bewirken dadurch, dass, wenn nicht während des Kochens stark gerührt wird, grössere Klumpen Stärke nur halb verkleistert in der Menge des Kleisters zurückbleiben. Im Salzuflener Laboratorium werden daher zur Anstellung der Proben nur Porzellancasserolen verwendet. Die Stärke wird erst mit Wasser zu einer Milch angerührt und dann der Inhalt der Casserole direkt über einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner unter stetigem Umrühren fertig gekocht. Sobald der Kleister durchsichtig wird und gleich darauf anfängt aufzuschäumen, entfernt man vom Feuer und rührt noch einige Zeit gut um. Das Kochen darf nicht über eine Minute dauern. Auf diese Art werden sehr gut vergleichbare Resultate erhalten. Bei Anwendung von 4 Grm. Stärke auf 50 Kubikcentimeter Wasser soll eine normale Stärke einen nach dem Erkalten festen Kleister geben, der nicht aus dem Schälchen ausfliesst.

Die Reibe für Kartoffelstärkefabriken ist meist eine Aussenreibe, welche aus einer schnell kreisenden cylindrischen Trommel besteht, deren Aussenmantel eine Reibefläche bildet, welche gegen einen stellbaren feststehenden Reibeklotz arbeitet und hierdurch die Kartoffeln zerreibt. Diese Reibe hat den Nachtheil, dass, falls die Zusammensetzung des Reibemantels nicht sehr sorgfältig geschieht oder falls die Trommel aus anderen Gründen nicht genau rund läuft, der Brei nicht gleichmässig fein wird und noch sogen. Schwarten enthält, welche auf einem Nachzerkleinerungsapparat, z. B. einer Mühle, Innenreibe u. dgl., weiter zerrissen werden müssen, um möglichst alle Zellen aufzuschliessen. — Die Innenreibe, auch Champonnois'sche Reibe genannt, bildet einen feststehenden, hohlen Cylinder, an dessen Innenfläche die Reibeblätter befestigt sind und in dem eine mit Flügeln versehene Welle sich schnell dreht, so dass nicht die Trommel reibt, sondern die Kartoffeln durch die sich schnell drehenden Flügel gegen den Hohlcylinder gerieben werden. Damit der Brei aus der Reibe gelangt, wird zwischen mehreren Sägeblättern eine schmale Spalte gelassen, durch welche der Brei herausge-

trieben wird. Werden statt Sägeblätter Reibebleche verwendet, so tritt der Brei aus den durch die Lochung der Reibezähne im Blech gebildeten Löchern, oder es werden zu diesem Zweck besondere Löcher nach der Aussenrichtung durch das Reibeblech geschlagen. Die Innenreibe hat den Vortheil, einen gleichmässig feinen, schwartenfreien Brei zu liefern, jedoch den Nachtheil, dass sie erheblich mehr Betriebskraft beansprucht als eine Aussenreibe, weil die gesammten Kartoffeln durch die Flügel mit hoher Geschwindigkeit und mit dem der Centrifugalkraft entsprechenden Druck über die Reibefläche bewegt werden. Aus diesem Grunde wird die Aussenreibe als Vorreibe und die Innenreibe als Nachzerkleinerungsapparat verwendet. — H. Schmidt (D. R. P. Nr. 45 284) verbindet beide zu einer Compoundreibe. Fig. 199 zeigt dieselbe im Querschnitt und Fig. 200 im Längenschnitt als Sägeblattreibe. Fig. 201 zeigt die aus Sägeblättern gebildeten Reibemäntel *A* und *D*. Die Aussen-

Fig. 199.



reibe wird gebildet durch Trommel *A*, Reibeklotz *B* und Schüttkasten *C*; die Innenreibe durch Trommel *A*, welche mit ihren vorstehenden Reibezähnen die kreisenden Flügel darstellt, und den durchbrochenen Mantel *D*. Der letztere muss auf einem Theil des Umfanges fehlen, um die Anbringung des Schüttkastens *C* zu ermöglichen. Die zu reibenden Kartoffeln werden in den Schüttkasten *C* geworfen und genau wie bei der einfachen Aussenreibe durch die Trommel *A* an dem Reibeklotz *B*

gerieben. Der gewonnene Brei fällt von hier nicht direkt in die Grube *E*, aus der er nach den Sieben befördert wird, sondern kann nur durch die Spalten des Reibemantels *D* die Reibe verlassen und in die Grube *E* fallen.

Die Raspelhiebreibe arbeitet nach Saare[1]) schlechter als die Sägeblattreibe. — Zur Untersuchung von Pülpe wird 1 Kilogrm.

Fig. 200.

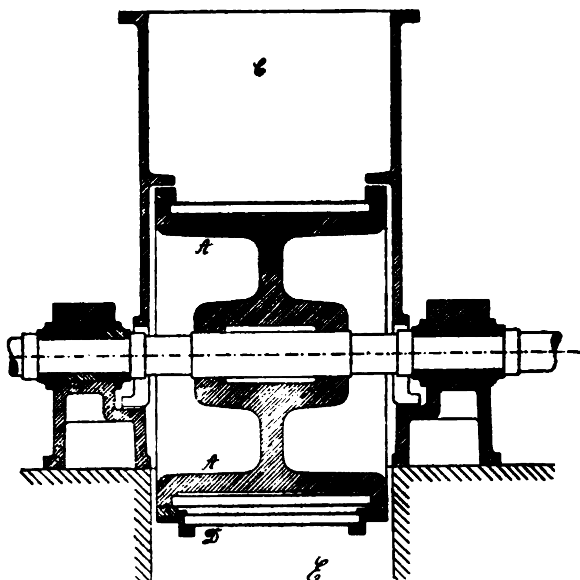
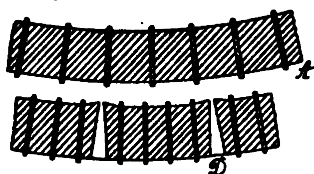


Fig. 201.



derselben mit einer grösseren Menge Wasser durch ein Rosshaarsieb ausgewaschen und das ablaufende Wasser nochmals durch feinste Seidengaze gewaschen. Die sich aus diesem Wasser absetzende Stärke wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet, lufttrocken gewogen und in einer Probe die Menge an absoluter Trockensubstanz bestimmt. Ferner wurde eine andere Probe der Pülpe getrocknet und in der lufttrockenen Substanz die absolute Trockensubstanz und die Gesammtstärke (letztere durch Aufschliessen im Dampftopf) bestimmt. Bei einer Pülpe wurde so gefunden:

Wasser	71,59 Proc.
Absolute Trockensubstanz	28,41
Gesammtstärke	16,23
davon auswaschbare Stärke	3,53
„ nicht aufgeschlossene Stärke	12,70

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. 301 u. 342.

Es sind hiernach in der Pülpe noch etwa 22 Proc. von der Gesammtstärke auswaschbar, während in fabrikmässig gut ausgewaschener Pülpe sich höchstens noch 6 Proc. finden. Berechnet man ferner, wieviel Stärke in der Trockensubstanz der bei der Analyse vollständig ausgewaschenen Pülpe enthalten ist, so findet man, dass dieselbe 51,25 Proc. Stärke enthält. Aus diesen beiden Angaben ersieht man, dass die Reibe und der Nachzerkleinerungsapparat das zur Zeit Bestmögliche geleistet haben, denn die feinst zerkleinerte Pülpe aus den bestgeleiteten Fabriken enthält in absoluter Trockensubstanz immer noch wenigstens 50 Proc. Stärke, welche in nicht zerrissenen Zellen aufgespeichert ist, während der Rest der Trockensubstanz aus Faser und geringen Mengen von Eiweissstoffen und Aschenbestandtheilen besteht. — In der Pülpe einer anderen Fabrik wurden gefunden:

Wasser	74,46 Proc.
Absolute Trockensubstanz	25,54
Gesammtstärke	17,23
davon auswaschbare Stärke	7,88
„ nicht aufgeschlossene Stärke . .	9,35

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Stärkegehalt der vollständig von auswaschbarer Stärke befreiten, absolut trockenen Pülpe zu 53 Proc., d. h. auch hier haben die Zerkleinerungsapparate zur Zufriedenheit gearbeitet. Dagegen beträgt die noch gewinnbare Stärke fast 46 Proc. der Gesammtstärke in der Pülpe.

Treber aus einer Weizenstärkefabrik hatten nach Brössler[1]) folgende Zusammensetzung:

Wasser	71,04 Proc.
Trockensubstanz . . .	28,88
In der Trockensubstanz:	
Rohfaser	3,44
Rohfett	1,32
Rohproteïn	3,85
Kohlehydrate	16,45
Asche	1,50
Sand	0,14

Von den Abfällen der Kartoffelstärkefabrikation ist nach Saare[2]) die Pülpe am besten als Viehfutter zu verwenden. Das Fruchtwasser sollte, wegen seines hohen Gehaltes an Stickstoff, Kali und Phosphorsäure, zur Berieselung angewendet werden.

Erythrodextrin und Achroodextrin stellte K. Zulkowski[3]) her.

Dextrin. Zur Darstellung eines dem arabischen Gummi ähnlichen und wie dieser zu verwendenden zuckerfreien Dextrins werden nach A. Schumann in Düttlenheim (D. R. P. Nr. 41 931 u. 43 146)

1) Dingl. 271 S. 136.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 Ergänzungsh.
3) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1888 S. 2; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 620.

100 Th. Stärke mit 500 Th. Wasser und 0,5 Th. Schwefel- oder Salpetersäure in einem Druckkessel (Autoclaven) unter 2 bis 3 Atm. Druck so lange gekocht, bis die anfangs kleisterartige Masse beginnt dünnflüssig zu werden, worauf die Behandlung sofort unterbrochen und die noch vorhandene Säure abgestumpft wird. Die nicht mehr saure Masse wird nun unter einem Druck von etwa 3 bis 5 Atm. von neuem gekocht. Das so erhaltene Produkt, welches aus Dextrin und Gommeline, geringen Spuren von Glykose, sowie aus Cellulose und den von der Abstumpfung herrührenden Salzen besteht, wird zuerst in dem Taylor-Apparat von der Cellulose und den Salzen befreit und dann über Knochenkohle filtrirt. Das Filtrat wird theilweise im Vacuum und theilweise in offenen Apparaten auf 40° B. eingedampft und entweder in dieser Form auf den Markt gebracht oder aber in einem mit Dampf geheizten Doppelkessel unter Umrühren zur Trockne eingedampft, dann abgekühlt und die glasharte Masse zerkleinert. — Oder die mit Wasser und 1 Proc. Säure versetzte Stärke wird 24 Stunden kalt stehen gelassen, dann abgewaschen und nun erst auf 160 bis 170° erhitzt.

Zur Herstellung eines geruch- und geschmacklosen Dextrins wird nach A. Schumann (D. R. P. Nr. 43 772) Stärke mit Wasser zu einer dicken Milch angerührt und derselben 1 Proc. des Stärkegewichtes einer Mineralsäure zugesetzt. Diese Masse wird nach tüchtigem Umrühren während 24 Stunden der Ruhe überlassen, dann das säurehaltige Wasser abgezogen und die niedergeschlagene Stärke so lange mit frischem Wasser ausgewaschen, bis Lackmuspapier von derselben nicht mehr roth gefärbt wird. Die so aufgeschlossene, aber nicht mehr säurehaltige Stärke wird mit frischem Wasser zu einer Milch von 15° B. angerührt und mit 0,5 Proc. des Stärkegewichtes einer gesättigten Lösung von Schwefligsäure im Druckkessel bei einem Druck von 3 bis 4 Atm. gekocht, wobei von Zeit zu Zeit Proben genommen werden. Sobald letztere Spuren von Glykose zeigen, wird die Masse, nachdem die geringe Menge der gebildeten Schwefelsäure gebunden wurde, auf ein Knochenkohlefilter gebracht, aus welchem sie als wasserhelle, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit abläuft. Letztere wird nach dem Erkalten an der Luft milchig und kann auf jede gewünschte Consistenz, auch bis zur Trockne gebracht werden. — Die gewonnene trockene Masse ist angeblich blendend weiss und besitzt alle Eigenschaften des bisher im Handel vorkommenden Dextrins, ist aber vollständig geruch- und geschmacklos, sowie säure- und cellulosefrei.

Zucker.

1. Stärkezucker.

Zur Zuckergewinnung aus stärkehaltigen Pflanzenstoffen wollen V. C. A. M. Bondonneau und A. J. M. G. Foret (D. R. P. Nr. 42 519) Mais, Reis, Roggen, Gerste u. dgl. in ganzen

Körnern, Kartoffeln in Scheiben geschnitten mit verdünnten Säuren behandeln, so dass die in Zucker verwandelte Stärke herausdiffundirt und nach Abscheidung der Säure in entsprechender Weise gewonnen werden kann [1]).

Als Fortschritt der Dextrosezuckerfabrikation bezeichnet L. O. v. Lippmann [2]) das Verfahren von Cords und Virneisel (vgl. J. 1883. 679), nach welchem weisser, fast reiner, krystallinischer Traubenzucker erhalten wird.

Zur einheitlichen Bestimmung der Gradigkeit der Stärkezuckersyrupe empfiehlt Saare [3]) nur das specifische Gewicht als maassgebend anzusehen. Dasselbe wird bestimmt, indem man ein 50-Kubikcentim.-Kölbchen bei der Marke abschleift, sein Gewicht feststellt, es mit im Warmwassertrichter von Luft befreiten Syrup füllt, und nachdem es auf 17,5° (14° R.) abgekühlt ist, wieder wägt; dann füllt man das Kölbchen mit Wasser auf, streicht mit einem Deckgläschen ab, wägt es wieder, zieht das aufgefüllte Wassergewicht von dem Gesammtwassergewicht, welches in das Kölbchen geht, ab und erhält so das Volumen der gewogenen Syrupmenge. Wenn man damit in das Gewicht des Syrups dividirt, erhält man das specifische Gewicht bei 17,5°. — Die Grade Beaumé wurden von Beaumé selbst ursprünglich bei 12,5° festgestellt. Man macht aber die Bestimmung des specifischen Gewichtes allgemein bei 17,5°, darum stimmen die alten Grade Beaumé nicht genau. Es gibt daher „alte“ Grade Beaumé bei 12,5°, und danach wird im Handel mit Stärkezucker noch gerechnet — und „neue“ Grade Beaumé bei 17,5°. Den für die Syrupfabrikation wichtigen alten Graden 42 bis 44° B. entsprechen die neuen Grade 42,8 bis 44,9, so dass letztere von ersteren um rund 1 Proc. abweichen.

Den Einfluss der Gegenwart inactiver Stoffe auf die polaristrobometrische Bestimmung des Traubenzuckers prüfte R. Pribram [4]). Darnach nimmt die Drehung mit steigendem Gehalt an Aceton zu. Bezeichnet α_D den abgelesenen Drehungswinkel der Flüssigkeit und x den Procentgehalt derselben an Aceton, so lässt sich die Beziehung durch folgende Formel ausdrücken:

$$\alpha_D = 16,587 + 0,026\,x.$$

2. Rübenzucker.

Rübenbau. A. Sempotowski [5]) hält die von v. Bretfeld (J. 1885. 674) aufgestellten Normen für die Beurtheilung von

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *177.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 659.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888, Ergänzungsh.
4) Monatsh. f. Chemie 1888 S. 395.
5) Deutsche Zuckerindustrie 1887 S. 1290; 1888 S. 1211.

Rübensamen für zu niedrig gegriffen; er stellt dagegen folgende Forderungen auf:

I. für grossknäuelige Saaten:
a) mindestens 170 Keime auf 100 Knäuel,
b) mindestens 65 Keime in 1 Grm.,
c) höchstens 25 nichtkeimende Knäuel auf 100 Knäuel;
II. für kleinknäuelige Saaten:
a) mindestens 150 Keime auf 100 Knäuel,
b) mindestens 75 Keime in 1 Grm.,
c) höchstens 15 nichtkeimende Knäuel in 100 Knäuel.

Um Sicherheit zu verschaffen, lasse man sich beim Ankaufe von Rübensamen vom Verkäufer Garantie des in Ziffern ausgedrückten Gebrauchswerthes der Gewichtseinheit Rübensamen geben und sorge für die Nachuntersuchung der Waare vor der Aussaat. Zu diesem Zwecke suche man den Samen zeitig genug auf, denn die Bestimmung der Keimkraft nimmt 14 Tage in Anspruch. — Bei der Prüfung von Zuckerrübensamen erhielt Sempotowski für je 100 Knäuel 20 bis 272, im Mittel 178 Keime, für je 1 Grm. 10 bis 121, im Mittel 76 Keime, ferner 3 bis 90, im Mittel 21 Proc. nichtkeimender Knäuel.

Zur Bereicherung der Rüben an Zucker wird nach F. Knauer (D. R. P. Nr. 43 001) in denselben ein Hohlraum gemacht und dieser mit Zucker ausgefüllt.

Nach Gerdes[1]) wird dabei mittels einer 6 Millim. starken Stahlsonde die betreffende Mutterrübe quer durchstochen, in den dadurch entstehenden hohlen Raum entweder Krystallzucker oder Zuckerlösung gefüllt und beide Löcher mit Lehm dicht verklebt. Der eingehüllte Zucker erleidet eine schnelle Veränderung, denn schon nach 2 Tagen hat eine Concentration der Zuckerlösung stattgefunden, so dass nach weiteren 4 bis 11 Tagen die Rübe nur noch ihren Gehalt an Zucker aufweist. In Wirklichkeit hat eine Zuckeranreicherung der Rüben stattgefunden, die angestellten Versuche haben eine solche von 1 bis 1,5 Proc. ergeben. Auch die angestellten Anbauversuche mit den Nachkommen solcher angereicherten Rüben haben ergeben, dass die Nachkommen solcher Rüben einen höheren Zuckergehalt nachweisen, als die Nachkommen der nicht angereicherten Rüben.

Die aus einem Rübenknäuel gezogenen Rüben sind nach Briem[2]) oft sehr untereinander verschieden. So gaben die zehn aus einem Knäuel gezogenen Rüben:

Einem Fruchtknäuel entstammende Zuckerrüben	Enthielten Zucker in Procenten im Vegetationsgefässe mit bester Erde	üppigem Teichgrund
1	9,4	9,9
2	12,1	8,5
3	verunglückt	7,9
4	11,9	7,6
5	12,2	5,5

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1406.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 241.

Die schwersten und grössten Rübensamenknäuel sind nach G. Wilhelm[1]) die besten.

Die österreichische Rübensamenzucht bespricht A. Nowoczek[2]), — Zapotil[3]) die böhmische.

Ueber die Resultate der in der Provinz Sachsen mit verschiedenen Zuckerrübenabarten ausgeführten Anbauversuche 1887 berichten M. Märker und C. v. Eckenbrecher[4]). ·Aus den Märker'schen Versuchen berechnet O. Licht folgende Erträge (1 Centner = 50 Kilogrm.):

	Ertrag f. d. Hektar in Ctr. Steuergewicht	Bei 450 M. landwirthsch. Unkosten f. 1 Hekt. Selbstkostenpr. v. 1 Ctr. Rüben	Bei 0,40 M. Steuer und 0,50 M. Verarbeitungskosten f. 1 Ctr. Gesammtfabr.-Unkosten f. 1 Hekt.	Zucker in der Rübe nach Soxhlet	Abzüglich 0,80 Proc. Zucker als Fabrikations-Verlust Gewinn für 1 Hektar an Zucker	Mel.	Werth der Ernte für 1 Hektar an Zucker und Melasse (Zucker = 19 M. Melasse = 2 M. f. d. Ctr.)	Nettogewinn abzügl. 450 M. landwirthsch. und der Fabrikations-Unkosten einschl. Steuer für 1 Hektar Rüben	Ctr. Rüben
	Mark	Mark	Mark	Proc.	Ctr.	Ctr.	Mark	Mark	Mark
Kl.-Wanzl. Origin. neuere Zucht . .	680,8	0,66.1	612,72	15,51	89,93	20,42	1749,51	686,79	1,00.9
Kl.-Wanzl. Origin. ältere Zucht . .	721,2	0,62.4	649,08	15,71	96,71	21,64	1880,77	781,69	1,08.3
Strandes Vilmorin .	580,8	0,77.5	522,72	16,26	81,08	17,42	1575,36	602,64	1,03.7
Schreiber verb. Kl.-Wanzl.	720,8	0,62.4	648,72	14,98	91,40	21,62	1779,84	681,12	0,94.7
Schreiber Zuckerr. Origin.	598,8	0,75.1	538,92	16,42	84,55	17,96	1642,37	653,45	1,09.1
Hornung Vilm. N. Z.	620,8	0,72.4	558,72	15,72	83,29	18,62	1619,75	611,03	0,98.4
Schlitte verb. Kl.-W.	645,6	0,69.7	581,04	15,86	87,54	19,37	1702,00	670,96	1,03.9
Schlieckmann Spec.	687,2	0,65.4	618,48	15,72	92,22	20,62	1793,42	724,94	1,05.5
Körbisdorf Vilm. N.Z.	520,8	0,86.4	468,72	16,31	72,96	15,62	1417,48	498,76	0,95.7
Braune Kreuzung .	704,4	0,63.8	633,96	15,35	91,92	21,13	1788,74	704,78	1,00.0
Wilke Kl.-Wanzl. .	698,4	0,64.4	628,56	15,79	94,21	20,95	1831,89	753,33	1,07.9
„ Vilmorin . .	535,6	0,84.0	482,04	16,55	76,32	16,07	1482,22	550,18	1,02.7
Bestehorn Excels. .	662,4	0,67.9	596,16	16,11	91,48	19,87	1777,86	731,70	1,10.4
Rimpau Kl.-Wanzl.	682,8	0,65.9	614,52	15,45	89,79	20,48	1746,97	682,45	0,99.9
Knauer verb. Imp. .	662,4	0,67.9	596,16	15,83	89,62	19,87	1742,52	696,36	1,05.1
„ Mangold .	511,6	0,88.0	460,14	16,41	72,19	15,35	1402,31	491,87	0,96.1
Grasshoff rosa Herz	570,4	0,78.8	513,36	16,26	79,63	17,11	1549,19	585,83	1,02.7
„ weiss . .	679,2	0,66,2	611,28	15,22	87,75	20,38	1708,01	646,73	0,95.2
Dippe Zuckerr. Elite	570,0	0,78.9	513,00	16,76	82,42	17,10	1620,18	657,18	1,15.3
„ Kl.-Wanzl. .	649,2	0,69.3	584,28	16,57	92,64	19,48	1799,12	764,84	1,17.8
Mette Specialität .	722,0	0,62.3	649,80	15,72	96,89	21,66	1884,23	784,43	1,08.6
„ verb. Vilmor.	573,6	0,77.9	516,24	16,27	80,13	17,27	1556,81	590,57	1,02.8

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1658.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 13 S. 1.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 13 S. 38.
4) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 20 S. 66.

Die Düngung der Zuckerrüben mit Chlorkalium hatte nach A. Petermann[1]) eine Verminderung des Zuckergehaltes der Rüben zur Folge. — Dagegen empfiehlt Quasthof[2]) Chlorkalium.

Starke Stickstoffdüngung ist für Zuckerrüben zu vermeiden, da nach A. Herzfeld[3]) die stark gedüngten Rüben etwa dreimal so viel Stickstoff in Form von Melassebildnern enthalten als die ungedüngten.

Der Zuckerrübendüngungsversuch mit phosphorsaurem Ammoniak von A. Meyer[4]) hat keine entscheidende Ergebnisse geliefert.

Vergleichende Rübendüngungsversuche mit Thomasschlacke will F. Strohmer[5]) ausführen.

Düngungsversuche von E. Meissl[6]) ergaben, dass die billige Thomasschlacke keineswegs immer vortheilhafter ist als Superphosphat.

Zum Anbau der Zuckerrüben ist nach H. Briem[7]) darauf zu sehen, dass der richtige Boden gewählt wird.

Zuckerrübenbau. Die Verwendung von Eisensulfat beim Zuckerrübenbau soll nach P. Marguerite-Delacharlonny[8]) die Ausbeute um 5 bis 30 Proc. erhöhen.

Auf die Rübenanbauversuche von G. Marek[9]) sei verwiesen; desgl. auf die von A. Nowoczek[10]), — P. Dehérain[11]), — P. Grassmann[12]) und E. v. Proskowetz[13]).

Gegen die Nematoden werden von Kühn und Holrung[14]) wiederholt Fangpflanzen empfohlen. — Nach Wilfarth[15]) sind noch weitere Beobachtungen erforderlich.

Die Larve von Silva opaca ist nach L. Comon und P. Halley[16]) den Rübenfeldern sehr schädlich.

Die Rübennematoden beschreibt eingehend A. Strubell[17]);

---

1) Sucrerie belge 1888 S. 349; Sucr. indig. 1888 S. 376.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 954.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 121.
4) Hannov. Land- u. Forstw. Ztg. 1888 S. 118.
5) Wochenschrift f. Rübenzucker 1888 S. 2, 47.
6) Oesterr. Zeitschrift f. Rübenzucker 1888 S. 579.
7) Oesterr. Zeitschrift f. Rübenzucker 1888 S. 571.
8) Sucrer. indig. 31 S. 377.
9) Journ. f. Landwirthschaft 35 S. 279; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 20 S. 181.
10) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 1888 S. 13; Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 723.
11) Sucrer. indig. 1888 S. 37.
12) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 293.
13) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 220 u. 229.
14) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1406.
15) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 590.
16) Sucr. indig. 1888 S. 638 u. 682.
17) Bibliotheca zoologica v. Leuckart u. Chun 1888 Heft 2.

er und Willot[1]) finden, dass dieselben durch Kochsalz und Chilisalpeter absterben.

Das Eindringen der Wintertemperaturen in die Rübenmieten untersuchte G. Marek[2]).

Um den Zuckergehalt der Rüben für die Monate November bis Januar zu erhalten, ist nach E. Sostmann[3]) geeignete Düngung und eine 10° nicht erreichende Temperatur in den Mieten erforderlich.

Saftgewinnung. Rübenschneidmaschinen werden von Selwig & Lange (*D. R. P. Nr. 44481) und M. Taussig (*D. R. P. Nr. 45754) angegeben.

Den Saftgehalt der Rüben mit Bezug auf die Diffusionsarbeit bespricht K. C. Neumann[4]); er gelangt zu folgenden Schlüssen. 1. Zum Behufe der Betriebscontrole ist die Zuckerbestimmung in der Rübe unumgänglich nothwendig. Für die Praxis kann diese Bestimmung nach irgend einem der bewährten Verfahren ausgeführt werden. Die durchschnittlichen Rübenproben entnehme man der gewogenen Rübe mit Rücksichtnahme auf das anhängende Wasser. — Weil die ganze Controle unter Zugrundelegung der Polarisation vorgenommen wird und hierbei die Rechtsdrehung der Lösungen, bezw. die Menge der rechtsdrehenden Stoffe in den Produkten bestimmt wird, ist es nicht nöthig, auf den Einfluss der optisch activen Nichtzuckerstoffe Rücksicht zu nehmen. Ob das, was der Chemiker zu Folge der Rechtsdrehung der Lösungen in der Rübe als Rohrzucker erkennt, wirklich Saccharose ist, bleibt für die Betriebscontrole Nebensache. Hierbei bestimmen wir nur die Menge der rechtsdrehenden Stoffe, welche wir in der Rübe unter dem Namen Zucker bezahlt, durch den Diffusionsprocess in die Fabriksäfte übergeführt, in den Abfällen verloren, in der Füllmasse auf Korn eingekocht und in Gestalt von Zucker, Syrup oder Melasse verkauft haben. Wenn wir jedoch schon zu Beginn gleich bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der Rübe, also bei der Polarisation des gewonnenen Auszuges die durch die optische Wirkung anderer Stoffe verursachten Fehler vermeiden wollten, und zu diesem Zweck z. B. die Proben mit absolutem Alkohol behandeln würden, dann müssten wir in gleicher Weise mit allen Zwischenprodukten (Säften und Füllmassen) und bei allen Abfällen (Schnitzeln, Abfallwässern, Schlamm, Spodium, Aussüsswässern u. s. f.) verfahren. Man würde auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen, z. B. bez. der Raffinose, welche von der Rübe angefangen alle Fabrikationsprodukte durchläuft, um in den Syrupen sich anzuhäufen und mitunter ganz bedeutende Differenzen zwischen dem Polarisationsbefund und dem wirklichen Saccharosegehalt zu veranlassen, und welche bekanntlich mittels Alkohol sich nicht entfernen lässt. Mit Rücksicht darauf jedoch, dass die durch die optische Activität der Nichtzuckerstoffe hervorgerufenen Fehler so

1) Compt. rend. 107 v. 10. Sept.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 201.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 231.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 333.

gering sind, dass man dieselben im Betriebe nicht zu beachten braucht, und dass die Polarisation der wässerigen und von diesen kaum merklich abweichenden schwach alkoholischen Lösungen leichter ausführbar, billiger und einfacher ist als jene der stark alkoholischen Lösungen, endlich mit Rücksicht darauf, dass die einheitliche Zubereitung der Lösungen behufs Polarisation sehr wünschenswerth, wenn nicht ganz unerlässlich ist, empfiehlt Neumann für die Praxis die Polarisation der wässrigen oder schwach alkoholischen Lösungen (vgl. Untersuchung). — 2. In solchen Fabriken, in welchen die ausschliessliche Zuckergehaltsbestimmung in der Rübe nicht eingeführt ist, sondern nur ab und zu geschieht, möge bei jeder Bestimmung gleichzeitig auch der Saftfactor der betreffenden Rübenprobe sichergestellt werden, damit es möglich sei, mit Hilfe desselben den durchschnittlichen Zuckergehalt der verarbeiteten Rübe zu bestimmen. — 3. Wo die Beurtheilung der Rübe nur nach der Rübensaftpolarisation vorgenommen wird, empfiehlt es sich, der Zuckergehaltsbestimmung im gewonnenen Diffusionssaft die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden, damit man in der Lage sei, den Saftfactor möglichst genau zu bestimmen. Zur Zerkleinerung der Rübe, Gewinnung und Untersuchung des Saftes sollen während der ganzen Betriebszeit oder wenigstens während der ganzen Rechenperiode dieselben Geräthe und Vorrichtungen verwendet und soll nach derselben Methode verfahren werden. In der Zusammensetzung des ausgepressten Rübensaftes und des gewonnenen Diffusionssaftes, vorausgesetzt, dass die Umstände, unter welchen die Gewinnung des letzteren stattfand, gleich geblieben sind, zeigt sich dann am klarsten, dass der berechnete Saftfactor je nach der Beschaffenheit der verarbeiteten Rübe sich ändert und über manche Ungereimtheit im Betriebe Aufschluss gibt.

Zur Beurtheilung der Arbeit bei der Diffusion machen auch F. K. Ninger[1]) und J. Winkler[2]) Bemerkungen.

Ueber die Diffusionsarbeit in Russland macht K. v. Waldon[3]) Mittheilungen.

Den Vorgang der Auslaugung in der Diffusionsbatterie bespricht K. Cerny[4]); er fand im Mittel:

Diffuseur	Sacchar.	Pol.	Quot.	Polarisationsunterschied vor und nach dem Saftabzug	Temperatur des Saftes
1	0,15	0,10	66,0	0,19	54°
2	0,49	0,29	61,0	0,38	65
3	1,06	0,67	63,2	0,73	79
4	1,90	1,40	73,6	1,00	84
5	3,06	2,40	80,0	1,60	85
6	4,82	4,04	83,80	2,00	85
7	7,36	6,04	82,00	1,3	83
8	9,54	7,78	81,6	0,5	55
9	wird gefüllt.				

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 1.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 134.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 354.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 181.

Die zu Folge des neuen österr. Steuergesetzes nothwendigen Veränderungen auf der Diffusionsstation besprechen O. Touzimsky[1]), Napravil und Schade[2]). Letzterer hebt hervor, man müsse täglich 200 bis 250 Diffuseure abfertigen; in Deutschland arbeite man zu langsam und habe in Folge dessen dunkle Säfte. — K. Hulla[3]) empfiehlt cylindrische Diffuseure und rasche Auslaugung bei 70°; kleine Gefässe sind besser als grosse.

Karlik[4]) empfiehlt eine Batterie aus 12 Körpern zu 36 Hektoliter Inhalt, auf 1 Hektol. Diffusionsraum 50 Kilogrm. Füllung. Von den 12 Körpern werden 10 Gefässe immer im Betriebe sein; zur Saturation wird er 70 Proc. Saft aus dem Diffusionsraume abtreiben, was 25,2 Hektoliter aus einem oder 252 Hektoliter aus 10 Körpern ausmacht. Die Füllung des Diffuseurs mit Saft wird 50 Proc. des Diffusionsraumes oder 18 Hektoliter auf 1 Diffuseur oder 180 Hektoliter auf 10 Gefässe betragen, im Ganzen wird also durch jeden Diffuseur, bevor er entleert wird, 432 Hektoliter Wasser und Saft getrieben; da in jedes Gefäss 18 Hektokilogrm. gefüllt werden, entfällt auf ein jedes Hektokilogrm. verarbeiteter Rübe 24 Hektoliter Wasser und Diffusionssaft, oder um 5,6 Hektoliter mehr als bei der jetzigen Arbeit. Daraus folgt, dass es erlaubt sein wird, die Temperatur der Batterie zu vermindern, wozu auch die verlängerte Diffusionsdauer beitragen wird, da er viel weniger Gefässe in 24 Stunden füllen wird. Karlik beabsichtigt nicht mit der neuen Batterie mehr Saft zu gewinnen als mit der alten, also 4864 Hektoliter täglich, da er aber von jedem Diffuseur 25,2 Hektoliter Saft abziehen wird, wird er die Diffuseure 193mal füllen müssen und wird daher 3474 Hektokilogrm. Rübe in 24 Stunden verarbeiten. Bisher hatte er bei täglich 450 Gefässen zu 611 Kilogrm. Füllung 2749 Hektokilogrm. Rübe in 24 Stunden verarbeitet, künftighin wird er ganz bestimmt täglich um 725 Hektokilogrm. Rübe mehr verarbeiten. Eine andere Frage ist allerdings, wie viel Wasser er in 24 Stunden durch die neue Batterie wird treiben müssen. Bisher hat er in 24 Stunden 4864 Hektoliter Saft abgezogen, zum Anmaischen des Diffuseurs verbrauchte er 1480 Hektoliter Saft, im Ganzen also 6344 Hektoliter. Künftighin wird er ebenfalls zur Saturation 4864 Hektoliter Saft abziehen, zur Füllung der Diffuseure wird er aber $193 \times 18 = 3474$ Hektoliter, im Ganzen also 8338 Hektoliter Wasser und Saft in 24 Stunden brauchen. Daraus erhellt, dass durch die neue Batterie täglich um 1994 Hektoliter Wasser mehr in 24 Stunden wird durchfliessen müssen als bei der alten, d. i. der jetzigen Arbeit. Diesen schnelleren Salzfluss in der Batterie wird er theils durch die geringere Füllung der Diffuseure erreichen, theils wird er aber den Diffuseuren eine geeignete Form geben, welche einen solchen grösseren

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 187.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 216 u. 219.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 257 u. 428.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 307.

Wasserdurchfluss gestattet. — Nach Karlik soll der Inhalt der Diffusionsgefässe so viele Hektoliter fassen, als man Hunderte Hektokilogrm. Rübe täglich verarbeiten will.

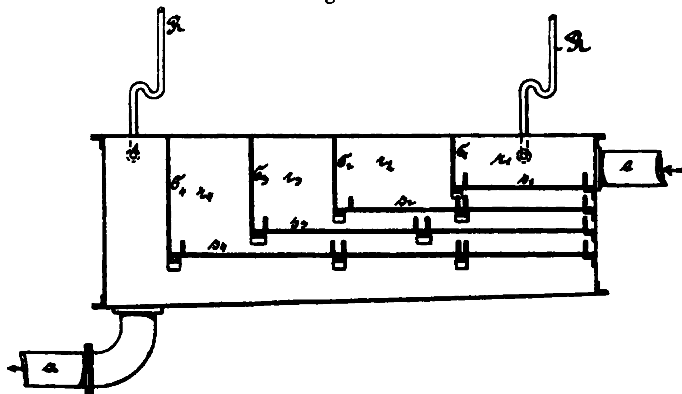
T. Stuchly[1]) empfiehlt eine Diffusionsdauer von 50 bis 60 Minuten.

Nach L. Vanis[2]) hängt der Reinheitsquotient des Diffusionssaftes ab 1. von der Dicke der Schnitte. Je feiner die Schnitte sind, desto mehr geöffnete Zellen gelangen in den Diffuseur und desto mehr Nichtzuckerstoffe gehen ohne Diffusionsprocess in den Saft über; 2. von der Höhe der Anwärmung. Durch zu hohe Temperatur werden die Zellwände gesprengt und an Stelle der Diffusion tritt die Maceration; 3. von der Diffusionsdauer. Durch zu langes Diffundiren wächst die Menge der diffundirten Nichtzuckerstoffe.

Beim Absüssen der Diffusionsbatterie kann man nach Höpfner[3]) Wasser von 30 bis 33° verwenden.

Schnitzel- und Pülpenfänger. Nach A. Wagner (D. R. P. Nr. 45 515) wird der Apparat (Fig. 202) in die Rohsaftrohrleitung so eingeschaltet, dass der Saft durch das Rohr *e* ein- und durch das Rohr *a* ausströmt. Eine Anzahl Siebe *s* und *σ* bildet die Abtheilungen *r* von

Fig. 202.



zunehmend grösserer Siebfläche und abnehmender Maschenweite, so dass die Siebe s_1 und σ_1 die grössten Oeffnungen und kleinsten Flächen, die Siebe s_n und σ_n die kleinsten Sieböffnungen und grössten Flächen dem durchströmenden Saft darbieten. Die grosse Verlangsamung der Saftbewegung, welche diese Anordnung bewirkt, begünstigt die Ablagerung der in dem Saft schwebenden festen Theile, so dass derselbe relativ frei von diesen den Apparat verlässt und die Eingangs angedeuteten Zer-

1) Wochenschrift f. Rübenzucker 1888 S. 180.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 138.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 599.

setzungen auf geringfügige Mengen beschränkt werden. — Der Deckel schliesst unter Gummidichtung den Apparat nach aussen ab und ist ohne Zeitverlust zu öffnen, so dass das Ausnehmen der aufgefangenen Schnitzel und Pülpen bequem in der Zeit erfolgen kann, welche nach dem Saftabzug eines Diffuseurs bis zu demjenigen des zweiten verstreicht. Der nach unten leicht verjüngte Querschnitt des Apparates gestattet ein schnelles Abheben, Reinigen und Wiedereinlegen der Siebe. Die Röhren *R* dienen zur Entluftung des Apparates.

Den Stickstoffgehalt der Diffusionsrückstände bestimmte A. Morgen[1]) nach dem Kjeldahl'schen Verfahren. Zur Bestimmung des Eiweiss wurden 10 Grm. Schnitzel mit 100 Kubikcentim. Wasser und etwas Calciumcarbonat zum Kochen erhitzt, dann unter Zusatz von Alaunlösung genau nach den Angaben Stutzer's das Eiweiss mit Kupferoxyhydrat gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und darin der Eiweissstickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Zur Bestimmung der Säure wurden 25 Grm. in einer Reibschale mit absolutem Alkohol sorgfältig gemischt, die Mischung in einen 250-Kubikcentim.-Kolben mit absolutem Alkohol gespült, mit Alkohol zur Marke aufgefüllt, 4 bis 6 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt und vom Filtrat 50 oder 100 Kubikcentim., entsprechend 5 bez. 10 Grm. Substanz, mit Barytwasser unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt. Zur Auslaugung der Säure wurde Alkohol verwendet, da bei Anwendung von Wasser während des Auslaugens eine Säurebildung hätte stattfinden können. Auch sind die wässerigen Auszüge oft trübe und gefärbt, so dass sie sich schlecht titriren lassen, während man mit Alkohol vollkommen klare und farblose Flüssigkeit erhält. Da die Säuren, um welche es sich hier handeln konnte (Milchsäure, Fettsäuren) alle in absolutem Alkohol löslich sind, so konnte derselbe unbedenklich Anwendung finden. Eine Trennung der Gesammtsäure in einen flüchtigen und nichtflüchtigen Theil wurde versucht, musste aber aufgegeben werden, da es sich zeigte, dass eine solche Trennung durch Destillation nicht möglich war. Versuche, welche mit wässriger und alkoholischer Lösung von Milchsäure und verschiedenen Fettsäuren gemacht wurden, zeigten, dass es sowohl sehr schwer hält, die flüchtigen Fettsäuren vollständig in das Destillat zu bekommen, dass andererseits aber auch ein erheblicher Theil der Milchsäure mit den Dämpfen übergeht. Eine Trennung der verschiedenen Säuren wäre also nur durch die Darstellung von Salzen möglich gewesen, und wurde, da diese Arbeit zu umständlich und zeitraubend gewesen wäre, aufgegeben. Auch genügte für den vorliegenden Zweck die Bestimmung der Gesammtsäure, da es sich nur um vergleichende Versuche handelte. Da die Angaben der zur Neutralisation verbrauchten Menge Barytwassers wenig übersichtlich ist, und da es andererseits anzunehmen

1) Journ. f. Landwirthschaft 1888 S. 295 u. 309.

war, dass die Hauptmenge der Säure aus Milchsäure bestand, so wurde auch die Gesammtsäure als Milchsäure berechnet.

Bezeichnung	Alter	Trockensubstanz	In der frischen Substanz: Stickstoff Gesammt	In der frischen Substanz: Stickstoff als Eiweiss	In der frischen Substanz: Stickstoff als Nicht-eiweiss	In der frischen Substanz: Säure ber. als Milchsäure	In der Trockensubstanz: Stickstoff Gesammt	In der Trockensubstanz: Stickstoff als Eiweiss	In der Trockensubstanz: Stickstoff als Nicht-eiweiss	In der Trockensubstanz: Säure ber. als Milchsäure
	Tage	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Frisch										
Trotha II	—	8,48	0,110	0,113	0	0,072	1,293	1,333	0	0,848
Rossla VII. . . .	—	11,06	0,150	0,146	0,004	0,100	1,360	1,320	0,040	0,904
Benkendorf V . .	—	11,98	0,178	0,181	0	0,129	1,486	1,509	0	1,080
„ VI . .	—	12,26	0,180	0,181	0	0,144	1,469	1,474	0	1,175
Trotha IV	—	10,10	0,143	0,143	0	0,127	1,416	1,416	0	1,258
„ V	—	9,85	0,132	0,137	0	0,141	1,340	1,391	0	1,431
Mittel	—	10,62	0,149	0,150	—	0,119	1,394	1,407	—	1,116
eingesäuert										
Trotha I	43	9,80	0,132	0,111	0,021	1,187	1,347	1,133	0,092	12,112
„ II	62	9,11	0,141	0,141	0,000	0,647	1,548	1,548	0,000	7,104
Rossla I	94	10,95	0,184	0,166	0,018	2,857	1,677	1,515	0,162	26,090
„ II	89	10,68	0,150	0,148	0,002	0,827	1,408	1,388	0,020	7,744
„ III	116	10,42	0,175	0,173	0,002	2,338	1,678	1,656	0,022	22,442
„ IV	83	12,01	0,226	0,193	0,033	2,752	1,880	1,604	0,276	22,914
„ V	330	11,44	0,228	0,173	0,055	2,595	1,993	1,509	0,484	22,685
„ VI	103	11,01	0,193	0,179	0,014	2,595	1,749	1,628	0,121	23,571
Ermsleben I . . .	—	11,53	0,181	0,164	0,017	1,540	1,574	1,420	0,154	13,356
„ II . . .	—	11,22	0,228	0,215	0,013	1,055	2,032	1,914	0,118	9,404
Benkendorf I . . .	425	9,79	0,164	0,155	0,009	2,267	1,672	1,582	0,090	23,158
„ II . . .	150	9,84	0,177	0,142	0,035	2,852	1,799	1,438	0,361	28,982
Hadmersleben I Oberschicht	790	12,26	0,228	0,211	0,017	1,726	1,864	1,719	0,145	14,079
Hadmersleb. II Mitte	790	14,15	0,251	0,231	0,020	3,081	1,772	1,630	0,142	21,776
Hadmersleb. III Oberschicht	490	13,47	0,291	0,268	0,023	2,439	2,157	1,993	0,164	18,109
Hadmersleb. IV Mitte	490	13,99	0,295	0,286	0,009	2,867	2,109	2,046	0,063	20,495
Benkendorf III . .	—	10,30	0,164	0,145	0,019	1,868	1,592	1,408	0,184	18,136
„ IV - .	—	9,77	0,149	0,141	0,008	2,012	1,525	1,443	0,082	20,594
Trotha VI	30	9,81	0,148	0,137	0,011	0,462	1,509	1,391	0,118	4,708
„ VII	60	10,76	0,209	0,191	0.018	2,379	1,942	1,775	0,167	22,111
Mittel	—	11,12	0,196	0,179	0,017	2,017	1,741	1,587	0,154	17,979

Daraus ergibt sich, dass die frischen Diffusionsrückstände ein werthvolleres Futtermittel darstellen, als die eingesäuerten, denn es enthalten die frischen Rückstände ihren gesammten Stickstoff in Form von Eiweiss, während in den gesäuerten etwa $^1/_{10}$ des Stickstoffs als Nichteiweiss vorkommt. Die frischen Rückstände enthalten nur geringe Mengen von Säuren, während in den eingesäuerten etwa der fünfte Theil der Trockensubstanz aus Säuren besteht, welche nicht allein einen geringeren Nähr-

werth als die Kohlehydrate besitzen, sondern wahrscheinlich auch ungünstig auf die Ausnutzung der anderen Futterbestandtheile einwirken dürften. Es findet also bei der Aufbewahrung der Diffusionsrückstände nach dem bisher üblichen Verfahren des Einmietens nicht nur eine grosse Schädigung durch Verluste an Nährstoffen statt, sondern auch insofern, als das in dieser Weise aufbewahrte Futter zum mindesten keinen höheren, wahrscheinlich aber einen geringeren Nährwerth, als die frischen Rückstände ihn haben, besitzt.

Vorrichtungen zum Trocknen von Rübenschnitzeln beschreiben W. Keferstein (D. R. P. Nr. 42 297)[1]), A. Corr (*D. R. P. Nr. 43 993) und M. Neide (D. R. P. Nr. 43 859).

Bei der Trockenvorrichtung von Meyer und Büttner kostet nach A. Müller[2]) das Trocknen von 100 Kilogrm. nasser Schnitzel nur 20 Pf. In der Zuckerfabrik Gilbach nimmt eine unter die Schnitzelpresse gestellte Transportschnecke die zum Trocknen bestimmten Schnitzel auf und führt sie dem Trockenofen zu. Der Ofen selbst wird mit Koks geheizt; die Feuergase haben einen senkrechten und drei übereinander liegende wagrechte Züge zu durchziehen. In jedem dieser Züge befindet sich eine Doppelmulde und in jeder Abtheilung dieser Mulde eine Welle mit Flügeln. Die Wellen arbeiten einander entgegen. Gelangt nun beispielsweise die zu trocknende Masse aus der Transportschnecke in die linke Hälfte der obersten Mulde, so wird sie da von den Flügeln der Welle gefasst und der rechten Hälfte zugeworfen, in dieser wiederum der linken u. s. f. bis die Schnitzel am Endpunkt der Mulde angekommen, aus ihr in die darunter liegende zweite fallen und aus dieser in die dritte. Von der dritten Mulde werden die nun trocknen Schnitzel von einer Transportschnecke aufgenommen, einem Ausgangsrumpf und den darunter hängenden Säcken zugebracht. Bei dem Herüber- und Hinüberwerfen werden die Schnitzel von den in derselben Richtung durch ein Gebläse abgesogenen Feuergasen umspielt und zwar treffen die heissesten Gase die nassesten Schnitzel; die Anfangstemperatur derselben ist 450°, die Endtemperatur 90°. Es hat sich nun in genannter Fabrik herausgestellt, dass es nicht gut ist, die Trocknung bis auf ganz geringe Feuchtigkeitsgrade herbeizuführen. Bei einem Wassergehalt von unter 10 Proc. brechen die Schnitzel, werden Pulver, lassen sich deshalb schlecht behandeln, ziehen aber auch ausserdem aus der Luft Feuchtigkeit an. Am besten ist es, Schnitzel mit 10 Proc. Feuchtigkeit herzustellen.

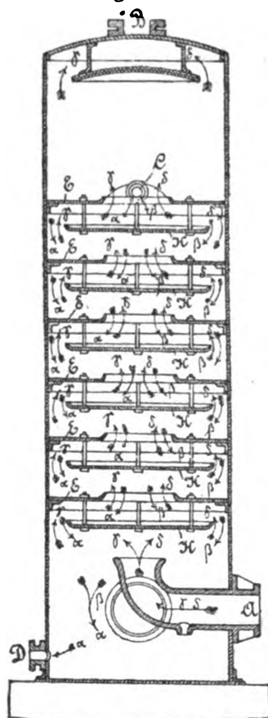
Saftreinigung. Die Grösse der für einen Kalkofen erforderlichen Gaspumpe bespricht E. Skarbek-Rudzki[3]).

Bei dem Kohlensäurewaschapparat von H. Karlik (Oesterr. P. v. 4. October 1887) steigt die Kohlensäure in der Pfeil-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *180.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1595.
3) Sucr. belge 1888 S. 53; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 334.

richtung *δγ* (Fig. 203) nach oben, um bei *B* zu entweichen, das Waschwasser tritt bei *C* ein, fliesst in der Pfeilrichtung *αβ* über die Ringe *E* und Schalen *K* und bei *D* nach Aussen.

Fig. 203.



Die Saturation des Rübensaftes untersuchte J. Suchomel[1]). Eine entsprechende Menge Diffusionssaft wurde nach vorheriger Erwärmung auf 80° mit 3,5 Proc. Kalk versetzt und damit nahe zum Sieden erhitzt. Die eine Hälfte des Schlammsaftes wurde auf 0,08 Proc. Alkalität (gegen Phenolphtaleïn) saturirt und das Filtrat hiervon durch Nachsaturation auf 0 Proc. Alkalität gebracht, dann aufgekocht, filtrirt, auf etwa 30° Blg. eingedickt und abermals filtrirt (I). Die andere Hälfte des Schlammsaftes wurde direkt übersaturirt und um sicher zu sein, dass die Uebersaturation des Saftes die äusserste Grenze erreicht, wurde mit dem Einleiten der Kohlensäure noch durch einige Zeit fortgefahren. Nun wurde gehörig aufgekocht, dann vom Schlamm abfiltrirt, der Saft eingedickt und abermals filtrirt (II):

		A	B
Trockensubstanz	Proc.	28,661	38,561
(Balling)	„	(29,180)	(39,280)
Wasser	„	71,339	61,439
Zucker	„	25,680	34,620
Kalkasche ($CaCO_3$) . . .	„	0,032	0,034
Alkaliasche	„	1,089	1,448
Organischer Nichtzucker .	„	1,869	2,459
Wirkliche Reinheit . . .		89,600	89,780
(Scheinbare Reinheit) . .		(88,00)	(88,140)
Auf 100 Zucker entfallen:			
Kalkasche		0,125	0,098
(worin CaO)		(0,070)	(0,055)
Alkaliasche		4,242	4,183
Organischer Nichtzucker .		7,278	7,103
Auf 100 Alkaliasche entfallen:			
Organische Stoffe . . .		171,7	169,8

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 159.

Daraus folgt, dass der direkt sammt Schlamm übersaturirte Saft II in seiner Reinheit dem in richtiger Weise saturirten Safte I nicht nachsteht, woraus unzweifelhaft hervorgeht, dass durch die sogenannte Uebersaturation eines Rübenrohsaftes durchaus keine Rückscheidung, bezw. keine Verschlechterung der Reinheit desselben bewirkt werden könne, womit aber durchaus nicht gesagt sein soll, als wäre es für die Fabrikation gleichgiltig, ob die Säfte übersaturirt oder aber richtig saturirt werden: sind ja doch die gewissen Untugenden der übersaturirten Säfte jedem Praktiker hinlänglich bekannt. — Da die Uebersaturation eines Saftes nur durch das Schwinden der reinen Kalkalkalität hervorgerufen wird, so folgt, dass die gegen Lackmus gemessene Alkalität der übersaturirten Säfte ziemlich bedeutenden, von der ursprünglichen Reinheit derselben abhängigen Schwankungen unterworfen ist, so dass bei Rübensäften von niedriger Reinheit die Anzeichen der Uebersaturation schon bei einer Alkalität (gegen Lackmus) von 0,07, ja selbst 0,08 und 0,09 Proc. eintreten können, während man wieder bei Säften von hoher Reinheit bis auf 0,04, ja auch 0,03 Proc. Gesammtalkalität (gegen Lackmus) saturiren kann, ohne dass die rein gelbe Farbe des Saftes zu schwinden anfangen würde. — Ein invertzuckerhaltiger Diffusionssaft wurde genau nach Jelinek, und zwar bei einer unter 80° liegenden Temperatur fertig saturirt, hierauf, ohne den Schlamm abzutrennen, bei 80° vollständig übersaturirt und nach schliesslichem Erhitzen auf 98° über die Filterpressen getrieben. Von dem übersaturirten Safte wurden zwei Proben genommen, die eine unmittelbar nach dem Eintreten der Uebersaturation, somit bei 80°, und die andere nach dem schliesslichen Erwärmen des Saftes auf 98° und 1½stündigem Stehenlassen. Erstere Probe wurde nur auf Invertzucker geprüft und vollkommen frei davon gefunden; letztere Probe aber sowie auch der Diffusions- und der Filterpressensaft wurden ausser auf Invertzucker noch auf die scheinbare Zusammensetzung untersucht:

	Diffusionssaft	Uebersaturirter Saft	Filterpressensaft
Balling . . . . Proc.	10,57	8,85	8,61
Zucker . . . . „	8,40	7,47	7,19
Reinheits-Quotient	79,40	84,40	83,50
Alkalität (gegen Lackmus) . Proc.	—	0,042	0,072
Invertzucker . . . . . . „	0,072	0,000	0.000

Hierauf folgt: 1. dass der im Diffusionssafte vorhandene Invertzucker schon bei Temperaturen von unter 80° durch die Scheidesaturation vollkommen zerstört wird, und dass selbst eine Uebersaturation (mit gewöhnlicher Fabrikskohlensäure) und ein 1½stündiges Stehen des übersaturirten Saftes nicht im Stande waren, auf eine neuerliche, selbst nur spurenweise Invertzuckerbildung hinzuwirken; und 2. dass Saft II in den

Filterpressen aus dem darin vorhandenen Saturationsschlamm Kalk aufgenommen und dadurch seine Alkalität um 0,03 Proc. erhöht hat. Offenbar beruht dieser Umstand in der Verwendung einer kalkgrieshaltigen Kalkmilch. — Im engsten Zusammenhang mit der eben erwähnten Zunahme der Saftalkalität steht das gleichzeitige Herabgehen der scheinbaren Reinheit von 84,4 auf 83,5. Da bekanntlich 3 Th. Kalk ebenso auf die Spindel wirken wie etwa 10 Th. Zucker, demnach die aufgenommenen 0,03 CaO die Spindelung des Saftes III um 0,1 Proc. erhöht haben mussten, so folgt, dass Saft C bei Hinwegdenken der 0,03 Proc. CaO eine Dichte von 8,51 Proc. Ball. zeigen und sich dann für denselben eine scheinbare Reinheit von 84,48 berechnen würde, somit beinahe genau dieselbe Reinheit, die der saturirte Saft vor den Filterpressen besass. — Bei folgenden Versuchen wurde nach dem Erwärmen der betreffenden Saftprobe (Rohsaft oder auch schon saturirter Saft) auf etwa 80° der Kalk

Versuch	Saftprobe	Kalkzusatz in Procenten der Rübe[1]	Scheinb. Zusammensetzu[ng]			
			Spec. Gewicht	Balling Proc.	Zucker Proc.	Scheinb. [illegible]
1.	a) Einmal saturirter Fabriksaft (im Laboratorium ohne Kalkszusatz gänzlich aussaturirt, dann aufgekocht, filtrirt u. eingedickt)	3	1,18260	40,614	36,74	[illegible]
	b) Derselbe nach der zweiten Saturation .	1/4	1,18818	41,688	37,76	[illegible]
2.	a) Einmal saturirter Fabriksaft (im Laboratorium genau so behandelt wie Saft 1a) .	3	1,18910	41,864	36,90	[illegible]
	b) Derselbe noch dreimal saturirt	1/2 u. 1/4 u. 1/4	1,18680	41,423	36,59	[illegible]
3.	a) Rohsaft (durch Pressen von Rübenbrei erhalten)	—	—	17,750	15,30	[illegible]
	b) Derselbe auf 11° Balling verdünnt und zweimal saturirt	2 3/4 u. 2/3	1,22002	47,670	44,30	[illegible]
	c) Der letzterhaltene Saft (3b) als Dicksaft von 37° Balling saturirt	3/4	1,21698	47,110	43,90	[illegible]
4.	a) Rohsaft (erhalten durch Pressen von Rübenbrei)	—	—	16,520	13,80	[illegible]
	b) Derselbe auf 11° Balling verdünnt und einmal bei 0,9 Proc. Kalkzusatz saturirt. .	9/10	1,18694	41,450	36,97	[illegible]
	c) Rohsaft auf 11° Balling verdünnt und zweimal bei 3 Proc., bez. 1 Proc. Kalkzusatz saturirt	3 u. 1	1,21873	47,433	43,07	[illegible]
5.	a) Filtrirter Dicksaft aus einer fremden Fabrik, von einem neuen Scheidungsverfahren herrührend, im ursprünglichen Zustande	—	1,17082	38,320	35,06	[illegible]
	b) Derselbe (a) auf 12° Balling verdünnt und zweimal saturirt	2 1/4 u. 1	1,21178	46,144	42,84	[illegible]
	c) Der letzterhaltene Saft (5b) als Dicksaft von 36° Balling einmal saturirt . . .	1	1,18515	41,106	38,3[illegible]	[illegible]

1) 100 Rübe = 150 Saft von 11° Balling angenommen.

als Kalkmilch zugesetzt, dann das Ganze nahe zum Sieden erhitzt, auf die übliche Alkalität saturirt, aufgekocht und abfiltrirt. Nun wurde der Saft ohne jeden weiteren Kalkzusatz auf 0,00 Proc. Alkalität (gegen Phenolphtaleïn) nachsaturirt, dann aufgekocht, vom Niederschlag abfiltrirt, auf 40 bis 50° Ball. eingedickt und abermals filtrirt. Mit Ausnahme der Proben 3a, 4a und 5a wurden alle übrigen Säfte in eben beschriebener Weise hergestellt und kamen erst dann zur Untersuchung.

Aus näherer Betrachtung der zu je einem der ersten drei Versuche gehörigen Analysen ergibt sich, dass eine zweite, dritte oder überhaupt eine jede folgende, selbst bei noch so grossem Kalkzusatz vorgenommene Saturation die wirkliche Reinheit des betreffenden Saftes in dem Falle *nicht* mehr zu erhöhen vermag, wenn bei der ersten Saturation, d. i. bei der Kalk-Kohlensäurescheidung des Rohsaftes hinreichend grosse Kalkmengen in Verwendung gekommen waren. Bei Versuch 2 liess sich

	Wirkliche Zusammensetzung					Auf 100 Th. Zucker entfallen Theile			Auf 100 Asche entfallen organ. Stoffe
:.	Zucker, Proc.	Calc.-oxyd Proc.	Alkali-asche Proc.	Organ. Nichtz. Proc.	Wirkl. Reinheit	Kalk	Alkali-asche	Organ. Stoffe	
9	36,74	0,0045	1,4100	1,8265	91,89	0,0123	3,8376	4,9714	129,5
3	37,76	0,0046	1,4250	1,8774	91,95	0,0122	3,7737	4,9728	131,7
1	36,90	0,0253	1,6294	2,6843	89,48	0,0687	4,4157	7,2745	164,7
0	36,59	0,0165	1,6451	2,5284	89,72	0,0451	4,4960	6,9101	153,7
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	44,30	0,0459	1,0904	2,0147	93,36	0,1036	2,4614	4,5478	184,7
	43,90	1,1075		1,9625	93,46	2,5229		4,4704	177,2
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	36,97	0,1340	1,0749	2,4471	91,00	0,3245	2,9075	6,6317	227,6
	43.07	0,0360	1,2921	2,4229	91,99	0,0836	3,0001	5,6255	187,5
	35,06	0,0659	1,0216	1,6101	92,84	0,1879	2,9139	4,5922	157,5
	42,84	1,2595		1,7225	93,49	2,9401		4,0245	136,7
	38,39	0,0152	1,0461	1,3947	63,99	0,0396	2,7249	3,6330	133,3

durch die zweite, dritte und vierte Saturation zusammen allerdings noch eine Erhöhung der Reinheit um etwa 0,2 Proc. erzielen, wobei aber nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass der bei den letzten drei Saturationen erhaltene Schlamm nur einfach vom Safte abfiltrirt wurde. Hätte man den jeweiligen Schlamm abgesüsst und das Absüsswasser zum Hauptsaft 2b laufen gelassen, dann wäre auch von der oben genannten unbedeutenden Aufbesserung der Reinheit kaum noch etwas zurückgeblieben; bei Versuch 2 wurde auch die zweite Saturation in der Fabrik ausgeführt, weshalb auch der Schlamm ausgelaugt und der erhaltene Absüss mit dem Safte vereinigt werden konnte. Die übrigen Versuche 3, 4 und 5 sind Laboratoriumsversuche ohne Schlammabsüssung. — Versuch 4 zeigt den Unterschied in der Zusammensetzung und Reinheit zweier aus demselben Rohsaft bereiteten Dicksäfte, wenn bei der Scheidesaturation des einen hinreichend grosse, bei dem anderen jedoch nur ungenügende Kalkmengen in Verwendung kommen. Wir ersehen aus 4c, dass durch die beiden unter dem jedenfalls hinreichend grossen Kalkzusatz von 3 Proc., bezw. 1 Proc. erfolgten Saturationen eine viel intensivere Reinigung des Rohsaftes erzielt werden konnte als es bei Saft 4b der Fall war, wo der jedenfalls ungenügende Kalkzusatz von nur 0,9 Proc. in Verwendung kam. Auch in der äusseren Beschaffenheit unterschied sich Saft 4c höchst vortheilhaft von 4b; ersterer, obwohl von höherer Concentration, war leichtflüssig, hatte eine hellgelbe Farbe und war glänzend; letzterer dagegen war von rothbrauner Farbe, gegenüber 4c zähflüssig und matt. Obwohl beide Säfte das erstemal auf etwa 0,08 Proc. Alkalität und erst nach Entfernung des Schlammes vollends, d. h. auf 0,00 Proc. Alkalität saturirt waren, behielt Saft 4b trotz gründlichem Aufkochen und stärkerem Eindicken viermal so viel Kalk in Lösung als Saft 4c. — Versuch 5 zeigt unter 5a einen über Spodium filtrirten Dicksaft, welcher nach einem in neuerer Zeit warm empfohlenen und auch fabrikmässig in Anwendung gebrachten Scheidungsverfahren hergestellt worden war. Schon die durch die Analysen 5b und 5c ersichtlich gemachte ganz bedeutende Reinigung, welcher bei Saft a durch die beiden kräftigen nachträglich vorgenommenen Kalkscheide-Saturationen erzielt wurde, lässt bestimmt auf eine grosse Mangelhaftigkeit der ursprünglichen neuen Saftscheidung schliessen. Hinsichtlich der äusseren Beschaffenheit zeigten sich zwischen Saft 5a einerseits und den Säften 5b und 5c anderseits ähnliche Verhältnisse, wie sie sich zwischen den beiden Säften 4b und 4c des Vorversuchs herausgestellt haben, so dass darüber nichts weiter gesagt zu werden braucht. — Auch dieser Versuch zeigt, dass saturirte Säfte umsomehr Kalkverbindungen in Lösung behalten, je unvollkommener die Scheidesaturation war, beziehungsweise je weniger Kalk dabei zur Verwendung kam. Der ursprüngliche Dicksaft 5a enthält nahezu fünfmal soviel Kalkverbindungen in Lösung (in der Analyse durch CaO ausgedrückt) als dies bei Saft 5c der Fall. — Es ist selbstredend, dass Rohzucker und Syrupe, welche aus Rübensäften von einer mangelhaften, d. i. mit ungenügenden Kalkmengen ausgeführten Scheide-

saturation erhalten werden, durch eine nachträgliche Kalk-Kohlensäurescheidung noch eine entsprechende Erhöhung ihrer Reinheit erfahren müssen. So war dies beispielsweise der Fall bei dem vom Dicksafte 5a abstammenden Grünsyrupe, dessen wirkliche Reinheit sich dadurch von 78,7 auf 80,7, somit um zwei Einheiten, steigern liess. — Bei folgenden Versuchen wurde frisch abgezogener Diffusionssaft von 10,115 Proc. Ball. und 82,25 scheinbarer Reinheit in fünf einzelnen Proben bei verschiedener für 100 Rübe 0,6 Proc. bis 3,5 Proc. betragender Höhe des Kalkzusatzes geschieden und saturirt. Aus den Analysen der bei diesem Versuch erhaltenen Säfte geht vor Allem hervor, dass die durch die Scheidesaturation des Rohsaftes erzielte Reinigung ohne Ausnahme um so grösser wurde, je mehr Kalk dabei in Verwendung kam. Selbst bei Probe V, welche gegenüber IV einen um 0,7 Proc. höheren Kalkzusatz erhielt, lässt sich noch eine deutliche Erhöhung der Saftreinheit wahrnehmen:

		I	II	III	IV	V
		saturirt bei einem Kalkzusatz für 100 Rübe von				
		0,6 Proc.	1,2 Proc.	2,0 Proc.	2,8 Proc.	3,5 Proc.
Scheinbare Zusammensetzung	Spec. Gewicht	1,17506	1,18043	1,17940	1,17726	1,17658
	Balling . . . . Proc.	39,15	40,20	40,01	39,58	39,44
	Zucker . . . . „	33,96	35,42	35,36	35,28	35,37
	Quotient (scheinb.)	86,74	88,11	88,38	89,14	89,68
Wirkliche Zusammensetzung	Wasser . . . . Proc.	61,860	60,376	60,540	60,895	61,012
	Zucker . . . . „	33,960	35,420	35,360	35,280	35,370
	Kalkasche ($CaCO_3$) „	0,190	0,070	0,028	0,020	0,005
	(entsprechend CaO) „	0,106	0,039	0,016	0,011	0,003
	Alkaliasche . . „	1,444	1,501	1,498	1,455	1,456
	Organ. Nichtzucker „	2,546	2,633	2,574	2,350	2,157
	Wirkliche Reinheit .	89,040	89,390	89,610	90,220	90,730
	Auf 100 Zucker entfallen					
	Kalkasche	0,560	0,198	0,079	0,057	0,014
	(entsprechend CaO) .	0,336	0,111	0,044	0,032	0,008
	Alkaliasche	4,252	4,238	4,236	4,124	4,144
	Organ. Nichtzucker .	7,497	7,433	7,279	6,661	6,098
	Auf 100 Alkaliasche entfallen:					
	Organ. Stoffe	176,2	175,4	171,8	161,5	148,1

Wahrscheinlich hätte ein Kalkzusatz von über 3,5 Proc. keine weitere Steigerung der Saftreinheit gegenüber Probe V mehr zur Folge gehabt, und dürfte wohl das Höchste der durch Scheidesaturation erreichbaren Saftreinheit in diesem Falle bei einem zwischen 3,0 und 3,5 Proc. liegenden Kalkzusatze zu erlangen gewesen sein. Hieraus lässt sich auch entnehmen, dass eine über gewisse Grenzen gehende Sparsamkeit bezüglich

des Kalkverbrauchs für Saturationszwecke von den nachtheiligsten Folgen für die Beschaffenheit der Säfte, daher auch für die Qualität und Quantität der zu gewinnenden Produkte begleitet sein muss. — Einen sicheren Maassstab zur Beurtheilung der Saturationswirkung gibt der Kalkgehalt der vollkommen (gegen Phenolphtaleïn) aussaturirten, dann gründlich aufgekochten und über Papier filtrirten Säfte. Je grösser der Gehalt dieser Säfte an Kalkverbindungen, desto unzureichender war die verwendete Kalkmenge. Insbesondere deutlich treten diese Beziehungen auf bei den nach vollständiger Aussaturation eingedickten und nachher filtrirten Säften, wie sie durch umstehende Tabelle ersichtlich gemacht sind. Darnach steht der Kalkgehalt der Säfte im verkehrten Verhältniss zur Höhe des Kalkzusatzes und der Saftreinheit. Der Kalk ist in den Säften zum grössten Theile als kohlensaurer und zum viel geringeren als organischsaurer Kalk enthalten, und es gelingt dessen Ausfällung sicher und nahezu vollständig schon durch die erste Saturation, wenn dabei nur genug Kalk in Verwendung kommt. Die Analyse von Saft V zeigt, dass bei einem Kalkzusatz von 3,5 Proc. und nur einmaliger Saturation sich ein nahezu kalkfreier Saft erzielen liess, ein Saft, der auf 100 Th. Zucker nur 0,0078 Th. CaO enthielt und von höchster, durch Scheidesaturation überhaupt erreichbaren Reinheit war. Es hätte nur einer ganz unbedeutenden Erhöhung in der Kalkzugabe bedurft, um auch diesen letzten schon an und für sich äusserst geringen Antheil noch im Safte verbliebener Kalkverbindungen daraus bis auf Spuren zu entfernen. Zweifellos spielt die Oberflächenanziehung eine Hauptrolle bei diesen Ausfällungen. — Saft I hingegen behielt bei dem Kalkzusatze von 0,6 Proc. und vollständiger Aussaturation genau die 40fache Kalkmenge gegenüber Saft V in Lösung, und es sprechen gewisse Umstände dafür, dass unter den in Lösung verbliebenen Kalkverbindungen die organischsauren umso stärker vertreten seien, je geringer der Kalkzusatz war. Wodurch hier die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes ermöglicht wird und selbst nach gründlichem Aufkochen noch grossentheils aufrecht bleibt, liesse sich nur auf experimentalem Wege entscheiden; höchstwahrscheinlich aber wird sie durch die Gegenwart von organischsauren Kalkverbindungen hervorgerufen. — Der eingedickte Saft I war zähe und von dunkler rothbräunlicher Färbung und einem an Rohsaft mahnenden Geruch. Die anderen eingedickten Säfte waren um so heller und leichtflüssiger, je mehr Kalk bei deren Scheidesaturation in Verwendung kam. Dicksäfte I und II filtrirten trotz wiederholtem Zurückgiessen nicht ganz klar, hingegen lieferte Saft III ein klares Filtrat, das jedoch bald nachtrübte. Dicksäfte I, II und III setzten nach längerem Stehen zumeist aus kohlensaurem Kalk bestehende Niederschläge ab; bei Saft III wurde dadurch am dritten Tage der überstehende Theil ganz klar, bei Saft I und II aber selbst nicht am fünften Tage. Säfte IV und V, welche von hellgelber Färbung waren, blieben von Anfang an vollkommen klar und glänzend, schieden somit gar keinen Niederschlag ab; ja, Saft V trübte sich nicht einmal während des Eindickens, behielt daher als Dicksaft denselben Kalkgehalt (0,0078

auf 100 Zucker), welchen er als vollkommen aussaturirten Dünnsaft nach dem Aufkochen und Filtriren besass. — Hieraus kann man auch entnehmen, dass sich selbst aus einmal saturirten Säften alle darin in Lösung befindlichen Kalkverbindungen durch Aufkochen allein ausscheiden lassen, wenn nur die Scheidesaturation des Rohsaftes (d. i. die erste Saturation) unter einem hinreichend grossen Kalkzusatz und in richtiger Weise erfolgt war und der vom Saturationsschlamme abfiltrirte Saft selbst ohne jede weitere Kalkzugabe vollkommen aussaturirt wurde. Weiters kann man daraus schliessen, dass wiederum Säfte, bei deren Scheidesaturation ungenügende Kalkmengen in Verwendung kommen, schon durch Aufkochen allein, insbesondere aber während des Eindickens Kalkverbindungen ausfallen lassen werden, und zwar in einer umso grösseren Menge, je geringer der Kalkzusatz war. — Daraus folgt auch, dass das Schwergewicht der heutigen Saftreinigung auf die erste Saturation, d. h. die Kalk-Kohlensäurescheidung des Rohsaftes zu legen ist, und bei dieser auch in der Kalkzugabe keinesfalls gegeizt werden darf, wenn man eines guten Erfolges sicher sein will. Ob 3 Proc. oder ob 4 Proc. hierfür genügen, hängt allein von der Rübenqualität ab; sicher ist aber und auch hinlänglich bekannt, dass Rüben, welche von Hause aus geringwerthig sind, gleichwie ausgewachsene, angefaulte u. dgl. Rüben, zur Erzielung eines guten Saturationserfolges einen viel grösseren Kalkzusatz erfordern, als er bei hochreinen und gesunden Rüben nöthig ist. Bei Anerkennung der grossen Vorzüge einer mehrfachen Dünnsaftsaturation kann fest behauptet werden, dass man es in der Gewalt hat, aus jeder Art verarbeitungsfähiger Rüben durch eine einzige unter genügendem Kalkzusatz ausgeführte Scheidesaturation in Verbindung mit einer ohne jede fernere Kalkzugabe vollzogenen Nachsaturation Säfte zu erzielen, welche den höchsten im jeweiligen Falle durch Kalk-Kohlensäurescheidung überhaupt erreichbaren Reinheitsgrad besitzen und sich durch eine nahezu vollkommene Abwesenheit von Kalkverbindungen auszeichnen würden, vorausgesetzt, dass auch die mechanische Filtration ihre Schuldigkeit thut. Dass bei der Verkochung solcher Säfte jedes Entstehen von Incrustationen in den Verdampfapparaten ausgeschlossen bleibt, ist selbstverständlich und auch aus Saft V der letzten Tabelle bekannt. Für eine solche Arbeitsweise würde sich aber die Hinzufügung einer bei einem entsprechenden, jedenfalls aber nur unbedeutenden Kalkzusatz vorzunehmenden Dicksaftsaturation empfehlen, wobei jedoch dem Safte jene Alkalität belassen werden müsste, welche sich für eine gute Haltbarkeit der Nachprodukte als unbedingt nothwendig erweist.

Saturationsschlammanalysen von A. Kolrepp[1]), berechnet auf Trockensubstanz, ergaben:

---

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 352.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Unlöslich in Säuren . . .	2,30	1,20	1,50	1,70	3,50	2,99	4,80
Darin anorganisch . . .	0,25	0,35	0,40	0,52	0,76	1,03	0,24
Darin organisch	2,05	0,85	1,10	1,18	2,72	1,96	4,56
Thonerde und Eisenoxyd .	2,56	3,22	6,42	3,49	4,52	4,51	7,57
Kalk	43,60	41,89	41,96	38,32	39,58	41,54	45,88
Magnesia	1,00	1,28	0,87	1,63	2,00	1,34	1,80
Kali	0,10	0,21	0,10	0,27	0,13	0,20	0,13
Natron	0,05	0,11	0,07	0,15	0,08	0,07	0,14
Schwefelsäure	0,43	0,88	1,35	0,58	0,48	1,12	0,99
Chlor	0,04	0,04	0,06	0,06	0,06	0,03	0,03
Phosphorsäure	1,00	1,32	1,06	1,89	2,18	1,02	1,09
Kohlensäure	28,66	20,77	24,11	21,71	18,48	20,59	28,95
Oxalsäure	0,92	Spur	Spur	1,20	Spur	Spur	0,20
Stickstoff	0,30	0,28	0,28	0,45	0,45	0,30	0,31
Zucker (polar. m. Essigsäure)	5,00	7,00	7,00	9,70	6,10	11,00	—
Freier Aetzkalk	0,80	2,20	2,20	1,60	2,20	—	1,20
Stickstoff in 100 Th. Organ.	1,20	0,90	1,10	1,20	1,20	1,04	1,80

Alle Proben waren schwer filtrirbar.

Entzuckerung des Scheideschlammes. A. Herzfeld[1]) untersuchte Scheideschlamm, ausgelaugt und unausgelaugt, welche nach dem Neutralisiren mit Essigsäure 3 und 5,7 Proc. Zucker zeigten. Die Proben wurden in Wasser vertheilt, mit Kohlensäure gesättigt, 1 Stunde mit Dampf gekocht, filtrirt, der Rückstand nochmals mit Wasser tüchtig ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit schwacher Alkalität in einem kleinen Vacuum eingedampft. Auf diese Weise wurden aus beiden Schlammproben Füllmassen gewonnen, welche mit folgendem Resultat analysirt wurden:

1. Füllmasse aus unausgelaugtem Schlamm.

Zuckergehalt, polarisirt	65,45 Proc.
Zuckergehalt nach Clerget	65,45
Wasser	15,89
Alkali-Asche	3,46
Kalk-Asche	3,88
Organischer Nichtzucker	11,32

Quotient 77,8.

2. Füllmasse aus ausgelaugtem Schlamm.

Zucker, polarisirt	59,85 Proc.
Zuckergehalt nach der Raffinoseformel	58,70
Raffinose, berechnet	0,60
Wasser	13,97
Alkali-Asche	3,90
Kalk-Asche	5,90
Organischer Nichtzucker	16,93

Quotient 69,9.

Diese Zahlen zeigen, dass es gerechtfertigt ist, Schlamm von der vorliegenden Zusammensetzung soweit als irgend möglich auszulaugen, da nennenswerthe Mengen aktiver Nichtzuckerstoffe darin nicht vorhanden sind. Es geht dieses daraus hervor, dass im ersten Falle die Clerget'sche Formel genau so viel Zucker ergibt, wie die direkte

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 614 u. 1231.

Polarisation; im zweiten Falle berechnet sich zwar nach der Raffinoseformel eine geringe Abweichung gegenüber der direkten Polarisation, die Menge des vorhandenen aktiven Nichtzuckers mit 0,6 Proc. auf 58,7 Proc. Zucker (also 0,4 auf 100 Zucker) ist jedoch äusserst gering und würde noch niedriger erscheinen, wenn die Resultate, statt unter der willkürlichen Auffassung, dass neben Zucker Raffinose zugegen sei, in der Annahme berechnet wären, dass das noch stärker rechtsdrehende Galactan vorhanden sei. Es liegt also kein Grund vor, den Zucker aus dem vorliegenden Schlamme nicht so weit als möglich auszulaugen, aus Furcht, fremde, optisch active Stoffe statt Zucker zu gewinnen, im Gegentheil sind die wahren Quotienten der aus dem Schlamm gewonnenen Füllmassen mit 77,8 bez. 69,9 hoch genug, um gegen das Zurückführen der Absüsser in die Säfte kein Bedenken aufkommen zu lassen.

Flüssige Schwefligsäure (vgl. S. 397) empfiehlt J. Bock[1]) zur Saturation. In der Fabrik Eilsleben wurde Dicksaft mit etwa 0,9 Alkalität mit Schwefligsäure saturirt; der Saft zeigte dann niemals Invertzucker; die Farbenverbesserung zeigte sich im Verhältniss von 87 : 48. Der Aschengehalt erschien von 1,3 auf 1,08 für 100 Zucker vermindert und es stieg dementsprechend der Reinheitsquotient um 2 Proc. Eine Zunahme der schwefelsauren Salze in der Asche war nicht wahrzunehmen, und gab also die Saturation mit gasförmiger reiner Schwefligsäure recht befriedigende Resultate. Der Preis für 100 Kilogrm. flüssiger reiner Schwefligsäure beträgt 11 Mark ab Oberhausen (Rheinland), und wenngleich derselbe sich ungefähr doppelt so hoch stellt, als der für Schwefligsäure durch Verbrennung von Schwefel, so liegt trotzdem der Vortheil in der Anwendung von flüssiger Säure, da bei dieser alle sonst unvermeidlichen Verluste und Uebelstände umgangen werden. — Auch Bartz[2]) empfiehlt die flüssige Schwefligsäure.

Karlik[3]) empfiehlt dreifache Scheidung, um ohne Knochenkohle arbeiten zu können. — K. Kaspar[4]) lobt dieses Verfahren. — L. Lechner[5]) ist nicht damit einverstanden.

Zur Saftreinigung empfiehlt F. Schiller[6]) die Pimarsäure, ein Hauptbestandtheil des französischen Galipot; mit Alkalien bildet diese Harzsäure schwerlösliche oder unlösliche Seifen. Als Lösungsmittel für Pimarsäure wendet er ein fettes Oel an, welches durch Zusatz von Pimarsäure dicht wird und zur Niederschlagung des Schaumes sich gut eignet. Die Pimarsäure wird durch den Kalk und das Kali des Saftes verseift und die gebildete Seife, welche als specifisch leichter obenauf schwimmt, zerreisst den durch die Kohlensäure hervorgerufenen Schaum. Die Seife wird dann im Verein mit dem Saturationsschlamm

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 940.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 612.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 311.
4) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 333.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 683.
6) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 505.

leicht entfernt. Je weiter die Saturation fortschreitet, d. h. je mehr freier Kalk durch die Kohlensäure entfernt wird, desto kräftiger wirkt die Pimarsäure, da sich selbe zum grössten Theil mit Kali verbindet. Es kann demnach die Pimarsäure auf allen Stationen, wo früher Fett oder Oel benutzt wurde, verwendet werden. — Schiller empfiehlt ferner ein Gemisch von saurer phosphorsaurer und saurer schwefligsaurer Thonerde.

Die Reinigung von Zuckersäften geschieht nach F. Harm (D. R. P. Nr. 45 454) durch Zusatz von Fettsäuren (0,5 Proc.) für das Verkochen im Vacuumkochapparat zur Bindung der Alkalien. Der abgeschleuderte Syrup wird mit anderen Zuckerlösungen verdünnt, bis zur Bildung von Monosaccharat mit Kalk versetzt und dann mit Kohlensäure bis zum Eintreten der sauren Reaction behandelt, um die Fettsäuren und einen Theil der Alkalien in den Scheideschlamm überzuführen.

A. Brin (Engl. P. 1887 Nr. 2297 u. 2298) will in die mit Thonerde gemischten Säfte Sauerstoff und Chlor einleiten, oder auch Chlorkalk zusetzen (?).

Zur Reinigung der Rübensäfte ist nach F. Tiemann[1]) die Knochenkohle sehr wichtig, da sie auch die Fermente beseitige. — Auch Sickel[2]) hat gute Erfahrungen mit Knochenkohle gemacht.

Beimengungen des Kalksteins können nach Beobachtungen von Pfeiffer[3]) den Aschengehalt des Zuckers ungünstig beeinflussen.

Versuche über Knochenkohlefiltration von J. Suchomel[4]) führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Absorptionsfähigkeit des Spodiums gegenüber dem Nichtzucker des Rübensaftes steigt und fällt mit der Concentration der zu filtrirenden unreinen Zuckerlösung; es vermag daher das Spodium aus concentrirteren Lösungen namhaft mehr Nichtzuckerstoffe aufzunehmen als aus verdünnten. Demgemäss wird ein für Dünnsaft erschöpftes Spodium noch auf Dicksaft reinigend wirken können; hingegen wird aber ein für Dicksaft erschöpftes Spodium an den nachher darüber filtrirten Dünnsaft einen dem (zwischen Dünn- und Dicksaft) bestehenden Concentrations-Unterschiede entsprechenden Antheil der aus Dicksaft absorbirten Nichtzuckerstoffe wieder abgeben und denselben verunreinigen. — 2. Gegenüber dem Farbstoff des Rübensaftes zeigt das Spodium ein dem vorigen entgegengesetztes Verhalten; es vermag den ihm dargebotenen gefärbten Zuckerlösungen umso mehr Farbstoff zu entziehen, je niedriger die Concentration derselben ist, woraus wieder folgt, dass ein für Dicksaft auch in Bezug auf Farbstoff erschöpftes Spodium noch Dünnsaft, und zwar in einem dem Saftconcentrations-Unterschiede entsprechenden Maasse entfärben kann; hingegen aber wird ein für

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 442.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 601 u. 606.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 367.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 289.

Dünnsaft erschöpftes Spodium an den darauf folgenden Dicksaft eine dem Saftconcentrations-Unterschiede entsprechende Menge Farbstoff wieder abgeben. — 3. Aehnlich wie auf den Farbstoff wirkt das Spodium auch auf den Kalkgehalt der Säfte und Syrupe; es ist befähigt, um so mehr Kalk aus der Zuckerlösung zu absorbiren, je geringer die Dichte derselben ist, und auch umgekehrt. Ein für Dicksaft auch hinsichtlich der Kalkabsorption erschöpftes Spodium vermag daher noch auf den ihm dargebotenen Dünnsaft in einer dem Saftconcentrations-Unterschiede entsprechend kräftigen Weise entkalkend einzuwirken; hingegen aber wird ein für Dünnsaft auch hinsichtlich der Kalkabsorption erschöpftes Spodium an einen nachher darüber filtrirten Dicksaft noch eine gewisse von dem Concentrations-Unterschiede der Säfte abhängige Menge Kalk wieder abgeben. — 4. Somit ist ein für Dicksaft in jeder Hinsicht erschöpftes Spodium befähigt, an den darüber filtrirten Dünnsaft Alkaliverbindungen und organische Stoffe abzugeben und gleichzeitig aus demselben Dünnsaft Kalk und Farbstoff zu absorbiren; hingegen vermag ein für Dünnsaft in jeder Hinsicht erschöpftes Spodium noch aus dem noch darüber filtrirten Dicksafte Alkaliverbindungen und organische Stoffe aufzunehmen und gleichzeitig an denselben Dicksaft Farbstoff und Kalk wieder abzugeben.

Schaumgährung. Vor einer Reihe von Jahren beschrieb Durin unter dem Namen „Schaumgährung“ eine eigenthümliche, in einigen französischen Zuckerfabriken beobachtete Erscheinung, welche wesentlich darin besteht, dass sich, ohne stärkere Gasentwicklung oder Karamelisirung, auf der Oberfläche der eingekochten Nachprodukte ein dicker Schaum abscheidet, welcher nach Buttersäure riecht und aus den Kalksalzen höherer Fettsäuren besteht, welche sich in Wasser unlöslich erweisen; die Ursache der Erscheinung liess sich nicht genügend aufklären, und diese scheint in Folge der seither eingeführten Verbesserungen des Betriebes entweder ganz verschwunden oder doch sehr selten geworden zu sein (J. 1874. 669). E. O. v. Lippmann[1]) erhielt eine grössere Menge solchen „Schaumes“, welcher, nachdem er an Ort und Stelle mit Wasser sorgfältig ausgewaschen worden war, eine braune, schmierige Masse von widerlichem Fettsäuregeruch darstellte. Ein grosser Theil des Farbstoffes konnte durch wiederholtes Auskneten und Auskochen mit Wasser entfernt werden; die wässerige Lösung enthielt ausserdem freie Fettsäuren und gab nach Entfernung derselben und nach dem Eindicken zum Syrup auf Zusatz von starkem Alkohol einen Niederschlag von Dextran, welches bereits Scheibler (J. 1875. 790) als Bestandtheil der sog. Schaumdecken nachwies. Die verbleibende Hauptmenge des Schaumes enthielt neben fettsauren Kalksalzen auch noch freie Fettsäuren und wurde zunächst derart behandelt, dass sämmtliche Säuren in Freiheit gesetzt und mittels Aether aufge-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1887 S. 1602; 1888 S. 617; Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 673 u. 1207.

nommen wurden; nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine salbenartige, ziemlich hellgefärbte Masse zurück, welche von einzelnen Krystallen durchsetzt war, die sich indessen nicht abtrennen liessen, und welche sich als Gemenge mehrerer, in Aether und Alkohol verschiedene Löslichkeit zeigender Stoffe erwies. Das Gemenge wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, Verdampfen der Lösung, Anrühren des Rückstandes mit Wasser und Ausschütteln mit Aether in zwei Fractionen zerlegt; die wässerige Schicht, die sich nach längerem Stehen scharf von der ätherischen trennte, enthielt die Kalisalze der fetten Säuren, die ätherische Schicht hinterliess beim Verdunsten eine gelbliche, zu einem festen Brei erstarrende Masse. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol konnte dieselbe schliesslich vollkommen gereinigt werden. Die Substanz erwies sich als unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform und krystallisirte in weissen, fettglänzenden Blättchen, die scharf bei 133° schmolzen. Die weitere Untersuchung zeigte, dass es Phytosterin war. — Versuche zur Isolirung des Lecithins der Zuckerrübe wollten bis jetzt nicht befriedigend gelingen. — Die Schaumgährung ist keine Gährung, sondern eine chemische Zersetzung des Zuckers bez. seiner Abbauprodukte, deren Eintritt durch die Gegenwart grösserer Mengen gewisser Nichtzuckerstoffe veranlasst und befördert wird; gelingt es daher durch geeignete Behandlung der Rübensäfte dem Uebergang dieser Stoffe in die Füllmasse vorzubeugen, so ist hiermit auch die Schaumbildung unmöglich gemacht. Lippmann empfiehlt, die Säfte zunächst 10 Minuten lang energisch mit Kalk aufzukochen, sie womöglich vom entstandenen Niederschlage zu trennen, in der ersten Saturation bis zur noch deutlichen, in der zweiten bis zur möglichst geringsten Alkalität zu saturiren, und den Dicksaft, falls er mehr als die unbedingt nöthige Alkalität zeige, nochmals mit Kohlensäure oder mit Phosphorsäure zu behandeln; hiermit war beabsichtigt, die organischen Stoffe zunächst nach Möglichkeit zu zerstören, dann aber durch weitgehende Verringerung der Alkalität und Wegschaffung des Kalkes die Bedingungen für ihre Löslichkeit thunlichst ungünstig zu gestalten. Seiner Beobachtung nach tritt unter diesen Umständen die beim Kochen mit Kalk befürchtete massenhafte Anhäufung von Gummistoffen nicht ein. Die schon vorhandenen schaumigen Nachprodukte werden mit Phosphorsäure versetzt und osmosirt.

P. Degener[1]) bezweifelt das Vorhandensein einer Schaumgährung, hält vielmehr die Ursache der Schaumbildung für rein mechanisch. Seiner Ansicht nach ist die Entstehung von Schaum in einer Füllmasse dadurch erklärlich, dass vielfach Fett beim Verkochen in dieselben gelangt, um Schäumen, Schwerkochen u. dgl. zu beseitigen. Dieses Fett wandelt sich mit dem freien Alkali in Seifen um, welche nun ihrerseits zur Schaumbildung beitragen können. Auch unzersetztes

---

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 28.

Fett kann, emulsionsartig zertheilt, zur Schaumbildung Veranlassung geben, und es ist bekannt, dass Fette und Oele, mit Wasser innig gemengt, ausserordentlich leicht in Verderbniss übergehen. In diesem Schaum siedeln sich dann Spaltpilze an. (J. 1887. 916.)

Nach H. Claassen[1]) ist Schaumgährung die Zersetzung eines organischen Nichtzuckerbestandtheiles in einfach zusammengesetzte Stoffe, wie organische Säuren und Kohlensäure, hervorgerufen durch Sauerstoffaufnahme in den schaumigen Ablaufsyrupen. Sie kann also auch nur dann auftreten, wenn ein solcher Stoff vorhanden ist, welcher bei niederer Temperatur Sauerstoff aufnimmt, und wenn diese neue, sauerstoffreichere Verbindung bei höherer Temperatur in organische Säuren und Kohlensäure zerfällt. Solche Stoffe werden aber besonders dann zu erwarten sein, wenn überhaupt viele organische Nichtzuckerbestandtheile in den Säften vorhanden sind, wie bei der Verarbeitung schlechter oder angefaulter Rüben, und wird dann auch eine abnorme Beschaffenheit des Nichtzuckers als gewiss anzusehen sein. Bei der Verarbeitung normaler und gut aufbewahrter Rüben wird eine Schaumbildung auf den Nachprodukt-Füllmassen nicht auftreten. Eine Zuckerzerstörung tritt bei der sogenannten Schaumgährung nicht ein. Die letztere ist aber doch insofern von grossem Nachtheil, als diejenige Füllmasse, welche in den Schaum übergegangen ist, für den Krystallisationsprocess verloren ist. Die kleinen Krystalle, welche sich in den Hüllen der kleinen Kohlensäurebläschen vorfinden, lösen sich beim Maischen des zähen Schaumes theilweise wieder auf, theilweise gehen sie durch die Löcher der Centrifugensiebe hindurch. Ein weiterer Nachtheil ist, dass die Syrupe stark dunkel gefärbt werden und dass in Folge dessen auch nur sehr dunkle Zucker gewonnen werden können. Als Gegenmittel gegen die Schaumbildung empfiehlt sich ein starker Zusatz an Soda oder Alkalien und zwar so viel, dass man sicher eine geringe Alkalität hat.

Nach C. Kornauth[2]) wird diese Schaumbildung durch gummiartige Stoffe und Amidoverbindungen veranlasst. Eine Verwendung grösserer Mengen von Kalk zur Scheidung und kräftige Spodiumfiltration werden demnach das Uebel verringern; ganz beseitigen wird es sich aber nur lasseu durch die Verwendung eines guten Rübenmateriales, namentlich des Ausschlusses unreifer Rüben, da sich in diesen diese Stoffe nach den bisher gemachten Erfahrungen am meisten anhäufen.

Verdampfung. Einen Controlapparat für Verdampfapparate beschreibt P. Brumme[3]).

Der Ansatz aus dem Dampfrohre eines, mit dem ammoniaka-

---

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 327 u. 794.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888; Sonderabdr.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. *1210; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *561.

lischen Wasser der Verdampfapparate gespeisten Dampfkessels bestand nach E. O. v. Lippmann[1]) aus kohlensaurem Ammoniak.

Die Wärmeverluste in Zuckerfabriken durch Ausstrahlung suchten K. Cerny und A. Hauner[2]) festzustellen.

Tägliche Rübenverarbeitung 2350 Hektokilogrm., Saftabzug für 100 Kilogrm. Rübe 161 Kilogrm. Saft; derselbe erkaltet auf dem Wege von der Batterie zu den Anwärmern vor der Saturation von 51,2° auf 49,8°, demnach Verlust 161 × 1,4	= 225 W.-E.
Der in den Anwärmern auf 85° gebrachte Saft erkaltet auf dem Wege zur 1. Saturation und bevor der Kessel gefüllt ist, auf 83,5 (bei einer 13 Meter langen Leitung), daher Verlust 161 × 1,5	= 241
Bei der 1. Saturation während des 13 Minuten währenden Kochens und Saturirens beträgt der Verlust	= 88
Auf dem Wege von der 1. Saturation über die Filterpressen zur 2. Saturation erkaltete der Saft von 89° auf 85°; unter Berücksichtigung der Verdünnung durch Kalkmilch und Aussüss wurde an Wärme verloren 182 × 4	= 728
Bei der 2. Saturation während der 11 Minuten währenden Behandlung in umhüllten Gefässen ist der Verlust	= 123
Der bei der 2. Saturation auf 90° erwärmte Saft erkaltete auf dem Wege bis in die Rinnen der 2. Filterpressen auf 87°, daher Verlust 182 × 3	= 546
Der 87° heisse Saft von den zweiten Filterpressen erkaltete in der 33 Meter langen Rohrleitung zu den Anwärmern vor der 3. Saturation auf 83,3°; Wärmeverlust 182 × 3,7	= 673
Wärmeverlust bei der 3. Saturation	= 123
Der von der 3. Saturation mit 100° ablaufende Saft hatte nach Durchgang durch die 29 Meter lange Rohrleitung in der Rinne der dritten Filterpressen nur 95,5, verlor daher 182 × 4,5	= 819
Von den dritten Filterpressen zum ersten Verdampfkörper Verlust 1°	= 182
Der 1. und 2. Verdampfkörper besitzen 102 Quadratm., der dritte 66 Quadratm. strahlende Fläche; daher Wärmeverlust für 100 Kilogrm. Rübe (750 × 24 × 102 + 440 × 24 × 66) : 2350 .	= 1077
Hierzu der Wärmeverlust bei der Diffusion	= 888
Bei der Eindickung in den Verdampfapparaten entsteht 34 Kilogrm. Saft von 45° Bllg. Dichte, welcher auf dem Wege in die Dicksaftbehälter und über die Excelsiorfilter in den Concentrator verloren hat 34 × 2	= 64
Auf dem Wege aus dem Concentrator zu dem Vacuum gehen bei 23,5 Kilogrm. Saft von 65° Bllg. Dichte verloren 23,5 × 2 . .	= 47
Summe . . .	5824 W.-E.

Es gingen demnach von der Diffusionsbatterie angefangen bis zu dem Vacuum an Wärme durch Ausstrahlung verloren 5824 W.-E. Wenn die Heizung durch Dampf von 4 Atm. = 144° bewerkstelligt wird, so ist die Menge der latenten Wärme in 1 Kilogrm. Dampf 607—0,7 × 144 = 506,2 W.-E. und die Menge des verlorenen Dampfes gleich 5824 : 506,2 = 11,5 Kilogrm. entsprechend 11,5 : 6 = 1,916 Kilogrm. Kohle. Dies beträgt bei einer täglichen Verarbeitung von 2350 Hektokilogrm. Rübe 45 Hektokilogrm. Kohle.

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 521.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 251.

Die Verwendbarkeit ammoniakhaltiger Wässer aus den Verdampfapparaten der Zuckerfabriken bespricht K. Kaspar[1]); er verwirft dieselben zum Reinigen der Knochenkohle. Seine Betrachtungen über die Verwendbarkeit dieser Wässer zum Speisen der Dampfkessel bieten nichts neues. (Vgl. S. 572.)

Ueber die Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerraffinerie macht R. Newlands[2]) (nicht neue) Bemerkungen.

Das Verfahren zum Raffiniren von Zucker von L. E. A Prangey (*D. R. P. Nr. 42 754) besteht darin, dass man den Zucker fest oder pulverförmig, heiss oder kalt in einem dünnen, aber breiten Bande langsam fortführt und ihn allen Behandlungen des Raffinirens nach einander unterwirft, und zwar so, dass man das Klärsel, die heisse oder kalte Luft oder den Dampf auf der einen Breitseite des Zuckerbandes durch Druck einwirken und auf der anderen Breitseite wieder durch Luftleere absaugen lässt.

Zum Auswaschen von Rohzucker werden nach C. Steffen (D. R. P. Nr. 43 484) in Verbindung mit den Nutschapparaten besondere Gefässe (Zellengefässe) zur Aufnahme der Waschflüssigkeit so angeordnet, dass sie die Waschflüssigkeiten in der gebotenen Reihenfolge in solchen Mengen aufnehmen können, dass ein Getrennthalten derselben nach den specifischen Gewichten in noch merkbaren kleinen Unterschieden möglich ist, wodurch erzielt wird, dass die Waschflüssigkeiten nach dem Austritt aus diesen Gefässen in derselben Reihenfolge zur Wirkung auf die zu waschende körnige Zuckermasse gelangen, als wenn sie, aus der Zuckermasse austretend, direkt auf den zunächst dem Waschprocess zu unterwerfenden Zucker gelangten. Man erreicht durch diese Anordnung, dass die Waschflüssigkeiten die körnigen Zuckermassen immer mit der grössten, dem verringerten specifischen Gewichte entsprechenden Geschwindigkeit durchdringen.

Ueber die Krystallisation des Zuckers macht J. Bock[3]) Bemerkungen; desgl. L. Wulff[4]).

Schleudern für Zuckerfabriken beschreibt W. Knauer (*D. R. P. Nr. 43 460), — G. Adant (*D. R. P. Nr. 44 660), — H. W. Walker (*D. R. P. Nr. 44 747) und C. Franzen (*D. R. P. Nr. 45 679), — L. Schnirch[5]) die Abnützung der Schleuder in Raffinerien.

Eine Maschine zum Abknippen von Würfeln aus Zuckerplatten beschreibt R. Pzillas (*D. R. P. Nr. 41 884), — Pfeiffer u. Langen (*D. R. P. Nr. 44 903) eine Zuckerbrechmaschine.

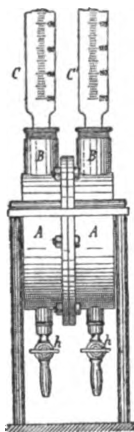
1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 631.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 71.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. *965.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 1077; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 243.
5) Zeitschrift f. Zuckerindustrie Böhmen 13 S. 87.

Die elektrische Raffination des Zuckers, welche nach Willet und Hamlen[1]) mit grossem Erfolge ausgeführt werden soll, dürfte wohl auf Täuschung beruhen.

Apparat zur Trennung nicht elektrolysirter Stoffe von einem Bestandtheil elektrolytisch zersetzter Stoffe in Lösungen. Die elektrolytische Trennung von Elektrolyten, welche (wie die Alkalien) sich in den Lösungstheilen der entsprechenden Elektrodenseite ansammeln, von gleichfalls gelöst bleibenden Nichtelektrolyten, die (wie der Zucker) vom elektrischen Strome nach keiner der Elektrodenseiten übergeführt werden, lässt sich nach L. Wollheim (*D. R. P. Nr. 41 714) dadurch erreichen, dass man in einem geeigneten Apparat sowohl an die Anoden- als auch an die Kathodenseite jene verschieden grosse Menge des Lösungsmittels gelangen lässt, welche, ohne den Leitungswiderstand besonders zu erhöhen, die sich dort ansammelnden Stoffe möglichst vollständig aufzunehmen im Stande ist. (Sehr unwahrscheinlich.)

Melasseentzuckerung. Osmometer. Der Apparat für Laboratoriumversuche von H. Leplay[2]), welcher als Endosmometer, Osmometer und Dialysator dienen kann, besteht aus zwei, von verzinktem Kupfer hergestellten gleichgrossen Kammern A (Fig. 204), an deren innerm Rande Ringe befestigt sind. Zwischen diese beiden Ringe wird das zum Versuche bestimmte Pergamentpapier gelegt, dann werden dieselben zusammengeschraubt. In die Ansätze B werden getheilte Glasröhren C eingesetzt. Jede Kammer kann durch Hahn h entleert werden. Füllt man nun eine Kammer mit Wasser, so dringt dasselbe nicht durch das Pergamentpapier hindurch. Ebenso verhält sich eine Zuckerlösung. Füllt man aber eine Abtheilung mit Wasser, die andere mit Zuckerlösung, so findet der bekannte Austausch statt, indem etwas Zucker zum Wasser, namentlich aber Wasser zur Zuckerlösung tritt, so dass deren Volum zunimmt und in der Glasröhre selbst 3 Meter höher steigt, als das Wasser in der anderen Röhre steht. Dieser Austausch findet so lange statt, bis beide Flüssigkeiten dieselbe Dichtigkeit und denselben Zuckergehalt haben. Entleert man jetzt die Kammer, welche das Wasser enthielt und füllt sie wieder mit Wasser, so steigt die Zuckerlösung abermals, bis wieder beide Flüssigkeiten dieselbe Dichte haben. Man kann durch Wiederholung dieses Verfahrens die Zuckerlösung bis auf 10 Meter Höhe steigen lassen. Setzt man den Versuch noch weiter fort, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Flüssigkeit in der Röhre rechts stetig bleibt, ob-

Fig. 204.



1) Sugar Cane 20 S. 559.
2) Bullet. de l'assoc. des chim. 1887 S. 297; 1888 S. 580.

gleich die beiden Flüssigkeiten eine verschiedene Dichtigkeit und verschiedene Zusammensetzung haben; dann wird das Gleichgewicht durch Filtration hergestellt, d. h. der Endosmosestrom wird durch das Gewicht, welches die Flüssigkeitssäule in der Röhre rechts ausübt, aufgehoben und das Pergamentpapier dadurch für die dichteste Flüssigkeit undurchdringlich. Dubrunfaut hat dieses Verhalten durch die Undurchdringlichkeit der Membrane erklärt, d. h. es vollzieht sich dann dasselbe, als wenn nur eine einzige Seite der Membrane in Berührung mit der Flüssigkeit wäre. — Weitere Versuche führen zu folgenden Schlüssen: Dass zwei Flüssigkeiten verschiedener Dichtigkeit durch ein Pergamentpapier getrennt, sich vermischen können und das Bestreben haben, ihr Gleichgewicht an Dichtigkeit und chemischer Zusammensetzung herzustellen, obgleich das Pergamentpapier für jede der Lösungen einzeln, undurchdringlich ist. — Die Endosmosekraft nach Dutrochet ist abhängig von dem durch Diffusion bestimmten Gleichgewicht der Dichtigkeit zwischen zwei Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit. Die Undurchdringlichkeit des Pergamentpapiers für Flüssigkeiten von gleicher Dichtigkeit und Zusammensetzung ist der Grund dafür, dass die Endosmoseflüssigkeit auf einem höheren Stande erhalten wird. — Das Steigen einer noch so dichten Flüssigkeit hört auf, wenn der Stand dieser Flüssigkeit eine gewisse Höhe erreicht hat, obgleich das Dichtigkeitsgleichgewicht zwischen den beiden Flüssigkeiten nicht hergestellt ist und trotzdem dauert die Diffusionskraft unter diesen Bedingungen fort und das Dichtigkeitsgleichgewicht wird endlich hergestellt. Die Ursache dieses Stillstandes erklärt sich durch das Gleichgewicht, welches zwischen dem Gewicht der Flüssigkeitssäule und dem Endosmosestrom hergestellt wird, unter fortdauernder Diffusionskraft, wodurch sich der End- und Exosmosestrom gegenseitig ausgleichen. — Dubrunfaut fand, dass wenn man in den Dutrochet'schen Endosmometer eine reine Zuckerlösung, in welcher man mehrere Salze, wie Kalisalpeter, Chlorkalium, essigsaures Kalium und andere ähnliche Stoffe gelöst hat, nicht alle diese Stoffe das Pergamentpapier gleich rasch durchdringen. Diese ungleiche Schnelligkeit benützt er, um eine wirkliche Trennung zu erzielen, d. h. er trennt die seinen Zwecken schädlichen Stoffe von den nützlichen. Auf diese Weise ist es ihm gelungen, aus der Melasse die Salze auszuscheiden, welche die Krystallisation des Zuckers verhindern, und dadurch den Zucker wieder krystallisationsfähig zu machen. Bei der Dubrunfaut'schen Osmose und Osmogene findet derselbe starke Endosmosestrom und der schwache Exosmosestrom wie im Dutrochet'schen Endosmometer statt, nur muss die Operation so ausgeführt werden, dass das Gleichgewicht der Dichtigkeit und chemischen Zusammensetzung zwischen der Endosmose- und Exosmoseflüssigkeit vermieden wird. — Bei der Dialyse nach Graham muss dagegen das Gleichgewicht der chemischen Zusammensetzung hergestellt werden. Wenn man z. B. die Kammer rechts mit einer Lösung von arabischem Gummi und die Kammer links mit destillirtem Wasser füllt, so dass der Stand der beiden Flüssigkeiten auf

dem Strich 100 steht, so sieht man dieselbe aufsteigende Bewegung in der Röhre rechts, aber viel langsamer, als bei der Zuckerlösung. So gebrauchen 50 Kubikcentim. des in der Röhre links zwischen 100 und 200° enthaltenen Wassers, um in die Gummilösung, welche 20° B. zeigte, einzudringen, 2860 Minuten, während eine Zuckerlösung derselben Dichtigkeit dieselbe Menge Wasser in 1275 Minuten absorbirt hatte. In der Kammer links findet sich reines Wasser ohne Gummi, so dass kein Exosmosestrom stattgefunden hat. — Wenn man in der Kammer rechts die durch die vorige Behandlung verdünnte Gummiarabicumlösung durch dieselbe Lösung, in welcher man eine genügende Menge Zucker bis zu ihrer ursprünglichen Dichtigkeit von 20° B. gelöst hat, ersetzt, so ist der Austausch der 50 Kubikcentim. Wasser in 1654 Minuten beendet und das äussere, d. h. Exosmosewasser enthält nicht allein Zucker, sondern auch Gummi, es zeigt 1,10° B., enthält aber nur 1,62 Proc. Zucker, während dasselbe nach seiner Dichtigkeit 2,015 Proc. enthalten sollte; das Gummi war also durch das Pergamentpapier gedrungen und war an die Stelle von 0,395 Proc. Zucker im Exosmosewasser getreten. Darnach scheint es, dass die Krystalloïden beigemengten Colloïde das Pergamentpapier wie wirkliche Krystalloïde durchdringen. — L e p l a y vergleicht dann das P e r g a m e n t p a p i e r mit einem Siebe [1]), dessen zahlreiche kleine Oeffnungen die kleinen Molecüle rasch durchlassen, während für die grösseren Molecüle nur wenige Oeffnungen vorhanden sind. Man weiss, dass bei der Osmose der Melasse Kalisalpeter, Chlorkalium und dann verschiedene Kalisalze mit organischen Säuren zuerst durch das Pergamentpapier gehen, und endlich Zucker, der auch durchgeht aber in viel geringerer Menge. Daraus lässt sich schliessen, dass Kalisalpeter und Chlorkalium kleinere Molecüle haben als die Salze der organischen Säuren, und dass Zucker die grössten Molecüle hat. Dadurch, dass durch das Pergamentpapier die einzelnen Molecüle so gesondert werden, erklärt sich vieles, was in der Praxis beobachtet wurde, z. B. die Unterschiede der einzelnen Melassen, welche unter denselben Bedingungen der Osmose unterworfen werden, je nach dem Unterschiede in der Schnelligkeit, mit welcher die einzelnen Stoffe derselben, je nach der Grösse ihrer Molecüle, durch das Pergamentpapier gehen und dadurch ein Unterschied in dem Salzcoëfficienten der Melassen und demjenigen der Exosmosewässer entsteht. Dadurch erklärt sich auch die Wirkung der erhöhten Temperatur der in Osmose befindlichen Lösungen, welche, indem sie die Poren ausdehnt, gleichzeitig einer grossen Menge kleiner und grosser Molecüle einen Durchgang öffnet, worunter sich die grössten Molecüle, wie die des Zuckers in verhältnissmässig viel geringerer Menge befinden. Diese letztere Eigenschaft ist dadurch erklärlich, dass durch die Wärme die Oeffnung der Kanäle, die bei gewöhnlicher Temperatur zu enge war, um die grossen Zuckermolecüle

---

1) C. S c h e i b l e r (Neue Zeitschr. f. Rübenz. 19 S. 231) bemerkt dazu, dass er schon früher (Zeitschr. d. d. V. f. Rübenz. 1886) zur Erklärung der Diffusion die Wandung der Rübenzellen mit einem Siebe verglichen habe.

durchzulassen, erweitert wird. Die Abnutzung des Pergamentpapiers wird erklärt, indem durch das fortwährende Durchgehen der Molecüle durch die kleinen Kanäle die Oeffnungen derselben endlich grösser werden und die Zahl der grossen Kanäle, durch welche Zuckermolecüle hindurchschlüpfen, zunimmt. Dieses erklärt auch den Unterschied der verschiedenen Sorten Pergamentpapiere hinsichtlich des Zuckerverlustes in den Exosmosewässern, je nach der Grösse ihrer Poren. Wenn es bei der Pergamentpapier-Fabrikation möglich wäre, die Weite der Poren zu bestimmen und dieselben ganz gleichmässig herzustellen, so könnte man damit die Molecüle der in Lösung befindlichen Stoffe messen und sie jede für sich trennen. — Zur richtigen *Betriebsleitung des Osmoseverfahrens* sind zahlreiche Laboratoriumsversuche nöthig, welche bei jeder Melasse die günstigsten Bedingungen zur Osmose feststellen und die für die Krystallisation des Zuckers schädlichen Stoffe ausscheiden, so dass so viel als möglich reiner Zucker gewonnen wird. Hierfür ist nun der S. 876 beschriebene Apparat bestimmt, welcher ermöglichen soll: 1. Die Schnelligkeit der Osmose oder das Durchgehen jeder Substanz, die sich in der Melasse befindet, durch das Pergamentpapier für sich oder in der Melasse selbst zu messen. 2. Durch genaue Versuche den Osmosefähigkeitsgrad der verschiedenen Melassen und anderer Zuckerlösungen zu messen, indem man die Schnelligkeit, womit die einzelnen darin enthaltenen Stoffe das Pergamentpapier durchdringen, feststellt. 3. Den Einfluss zu messen, welchen die Dichtigkeit der in Osmose und Exosmose befindlichen Lösungen auf die Schnelligkeit der Osmose ausübt. 4. Den Einfluss zu messen, welchen die Dichtigkeit der in Osmose und Exosmose befindlichen Lösungen auf den Zuckerverlust in den Exosmosewässern hat. 5. Den Einfluss der Wärme unter den gegebenen Verhältnissen zu messen. 6. Den Einfluss der verschiedenen Pergamentpapiere festzustellen. 7. Den Einfluss des Wassers auf Quantität und Qualität zu messen. 8. Endlich durch genaue Versuche die Bedingungen und Einflüsse zu bestimmen, welche die Osmose vortheilhaft gestalten.

Das *Steffen'sche Ausscheidungsverfahren* wurde nach *Sternberg*[1]) im Betriebsjahr 1887/88 von 9 Fabriken ausgeführt. In diesen wurden verarbeitet:

an Rüben 191 301 500 Kilogrm. mit 13,113 Proc. Zucker = 13,113 Proc. Z. auf Rübe
an Melasse 9 178 455 „ „ 49,829 „ „
= 4,798 Proc. auf Rübe mit . . . . 2,390 „ „ „ „
zusammen 15,503 Proc. Z. auf Rübe

Erhalten wurde
an Füllmasse 16,572 Proc. mit 85,912 Proc. Zucker = 14,237 „ „ „ „
Verlust bis zur Füllmasse 1,266 Proc. Z. auf Rübe
und

---

1) Deutsche Zuckerindustrin 1888 S. 1005; Zeitschrift des deutschen Ver. f. Rübenzucker 1888 S. 671.

an I. Produkt	11,507 Proc.	mit 94,991 Proc. Zucker	=	10,931	Proc. Z. auf Rübe
Nachprod. [1])	1,688 „	„ 90,888 „ „	=	1,534	„ „ „ „
Ablauf	3,570 „	„ 50,504 „ „	=	1,803	„ „ „ „
			zusammen	14,268	Proc. Z. auf Rübe
Verlust bis zur fertigen Waare				1,235	Proc. Z. auf Rübe

Die reine Rübenarbeit stellt sich wie folgt:

Zucker in der Rübe . . . . 13,113 Proc.

Gewonnen wurde

an I. Produkt	9,826 Proc.	mit 95,003 Proc. Zucker	=	9,335	Proc. Z. auf Rübe
Nachprodukt	1,449 „	„ 90,891 „ „	=	1,317	„ „ „ „
Ablauf	3,052 „	„ 50,509 „ „	=	1,542	„ „ „ „
			zusammen	12,194	Proc. Z. auf Rübe
Verlust				0,919	Proc. Zucker

Die Melassearbeit ergibt:

Zucker in der Melasse . . . . 49,829 Proc. oder 2,390 Proc. Z. auf Rübe

Gewonnen wurde

	Proc.		Proc. Z.		Proc. Z. auf Mel.		Proc.			
an I. Produkt	35,042	mit	94,922	=	33,263	oder	1,681	mit	1,596	Proc. Z. auf Rübe
Nachprod.	4,986	„	90,873	=	4,531	„	0,239	„	0,217	„ „ „ „
Ablauf	10,787	„	50,475	=	5,445	„	0,518	„	0,261	„ „ „ „
			zusammen		43,239	oder			2,074	Proc. Z. auf Rübe
			Verlust		6,590	„			0,316	„ „ „ „

Auf Melasse von 50 Proc. Zucker umgerechnet erhält man:

an I. Produckt . .	35,162 Proc.	mit 33,376	Proc. Zucker
Nachprodukt . .	5,003 „	„ 4,546	„ „
Ablauf	10,928 „	„ 5,464	„ „
	zusammen	43,386	Proc. Zucker
	Verlust	6,614	„ „

Aus 100 Kilogrm. aufgearbeitete Melasse von 50 Proc. Zucker erhält man:

an I. Produkt	39,476 Proc.	mit 37,471	Proc. Zucker
Nachprodukt.	5,617 „	„ 5,104	„ „
zusammen an Kornzucker .	45,093 Proc.	mit 42,575	Proc. Zucker
Verlust		7,425	„ „

Die Unkosten der Melassearbeit betrugen für 100 Kilogrm. im Durchschnitt:

an Arbeitslohn	0,367 M.	
„ Presstuch	0,177 „	(0,255 M. einschl. Hydratstation)
„ Kohlen	0,542 „	
„ Mehrverbrauch von Kalk	0,311 „	
„ Diversen (Schmiermaterial, Beleuchtung, Riemen, Sichtgaze, Salzsäure, Reparaturen u. dgl.).	0,285 „	
zusammen	1,371 M.	einschl. Kalkverbrauch u. Presstuchverbrauch der Hydratstation.

1) In etwa der Hälfte der Fabriken wurde kein III. Produkt eingekocht, sondern der Ablauf vom II. Produkt zur Ausscheidung genommen, oder zum gleichen Zwecke für das nächste Jahr zurück behalten.

Ueber die **Ergebnisse des Ausscheidungsverfahrens** in der Zuckerfabrik Sorstedt macht A. Wagner[1]) Mittheilungen. Er führt zuerst die Resultate der combinirten Arbeit an, wobei er bemerkt, dass behufs Feststellung der Rentabilität der Ausscheidungsarbeit in den ersten drei Betriebswochen nur Rüben ohne Melasse verarbeitet wurden.

Verarbeitete Rüben 19 059 000 Kilogrm. mit .	14,4 Proc. Zucker in der Rübe
Verarbeitete Melasse 699 000 Kilogrm. = 3,67 Proc.[2]) auf Rüben mit 50,49 Proc. Zucker =	1,85 „ „ auf Rüben
zusammen . . .	16,25 Proc. Zucker auf Rüben
Gewonnene Füllmasse 3 344 542 Kilogrm. = 17,55 Proc. auf Rüben mit 87,14 Proc. Zucker = ...	15,29 „ „ „ „
Verlust bis Füllmasse . . .	0,96 Proc. Zucker auf Rüben
Gewonnenes I. Produkt 2 268 951 Kilogrm. = 11,90 Proc. auf Rüben mit 96,0 Proc. Zucker =	11,427 Proc. Zucker auf Rüben
Gewonnenes II. Produkt 357,707 Kilogrm. = 1,88 Proc. auf Rüben mit 88,0 Proc. Zucker =	1,652 „ „ „ „
Gewonnenes III. Produkt 20 962 Kilogrm. = 0,11 Proc. auf Rüben mit 88,0 Proc. Zucker =	0,097 „ „ „ „
Melasse 745 081 Kilogrm. = 3,91 Proc. auf Rüben mit 52,0 Proc. Zucker.	2,033 „ „ „ „
zusammen . . .	15,209 Proc. Zucker auf Rüben
Verlust bis zur abgelieferten Waare . . .	1,041 „ „ „ „
Nachgewiesene Verluste:	
Rübenrückstände 9 529 500 Kilogrm. = 50 Proc. auf Rüben mit 0,368 Proc. Zucker = . . .	0,184 Proc. Zucker auf Rüben
Ablaufwasser 7 623 600 Kilogrm. = 40 Proc. auf Rüben mit 0,203 Proc. Zucker = . . .	0,081 „ „ „ „
Schlamm I. Saturation 1 734 370 Kilogrm. = 9,1 Proc. auf Rüben mit 1,06 Proc. Zucker =	0,0965 „ „ „ „
Schlamm II. Saturation 381 180 Kilogrm. = 2,0 Proc. auf Rüben mit 0,22 Proc. Zucker =	0,004 „ „ „ „
Abfalllauge der Ausscheidung 6 011 400 Kilogrm. = 31,6 Proc.[3]) auf Rüben mit 0,324 Proc. Zucker = ...	0,102 „ „ „ „
oder = 860,0 Proc. auf Melasse =	2,706 „ „ auf Melasse
Die Rübenarbeit allein würde sich wie folgt stellen:	
Gewonnene Füllmasse[4]) 15,647 Proc. auf Rüben mit	13,635 Proc. Zucker auf Rüben
in der Rübe sind . . .	14,4 „ „ „ „
Verlust bis Füllmasse . . .	0,765 Proc. Zucker auf Rüben

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 300.

2) Auf Rüben des ganzen Betriebsjahres einschl. der ersten 3 Betriebswochen gerechnet, ohne diese 3 Betriebswochen auf 13 616 000 Kilogrm. Rüben 5,134 Proc. Melasse.

3) Auf die Rüben des ganzen Jahres bezogen.

4) Von den 3,33 Proc. angewandtem Kalk wurden bei der Trennung der Verluste im Scheideschlamm 2,5 Proc. Kalk der Rübenarbeit zur Last gelegt, der Rest der Melassearbeit.

Die unbestimmten Verluste wurden nach dem eingeführten Zucker auf Rübe und Melasse vertheilt. Demnach:

Gesammtverluste bei der Rübenarbeit bis zur Füllmasse . .	0,765 Proc. auf Rübe
„ „ „ Melassearbeit „ „ „ . .	0,195 „ „ „

Gewonnenes I. Produkt [1]) 10,610 Proc. auf Rüben mit	10,185 Proc. Zucker auf Rüben
Gewonnenes II. Prod. 1,676 Proc. auf Rüben mit	1,475 " " " "
Gewonnenes III. Prod. 0,098 Proc. auf Rüben mit	0,086 " " " "
Melasse 3,486 Proc.	1,813 " " " "
zusammen	13,559 Proc. Zucker auf Rüben
Verlust bis zur abgelieferten Waare	0,841 " " " "

Folglich wurden durch die Melassearbeit erhalten:

Füllmasse 1,903 Proc. auf Rüben = 1,655 Proc. Zucker auf Rüben oder 51,89 Proc. auf Melasse =	45,22 Proc. Zucker auf Melasse
Verlust bis Füllmasse 0,195 Proc. Zucker auf Rüben oder	5,27 " " " "
I. Produkt 1,29 Proc. auf Rüben mit 1,242 Proc. Zucker auf Rüben oder 35,179 Proc. auf Melasse mit	33,772 " " " "
II. Produkt 0,204 Proc. auf Rüben mit 0,077 Proc. Zucker auf Rüben oder 5,563 Proc. auf Melasse mit	4,895 " " " "
III. Prod. 0,012 Proc. auf Rüben mit 0,011 Proc. Zucker auf Rüben oder 0,327 Proc. auf Melasse mit	0,288 " " " "
Melasse 0,424 Proc. auf Rüben mit 0,220 Proc. Zucker auf Rüben oder 11,562 Proc. auf Melasse mit	6,012 " " " "
Verlust bis zur abgelieferten Waare 0,200 Proc. Zucker auf Rüben oder	5,523 " " " "

Von 100 Th. Zucker in der Melasse wurden gewonnen 89,54 Th. in Füllmasse oder 89,04 Th. in abgelieferter Waare. — Es wird aber von mancher Seite Einwand erhoben, dass eine genaue Trennung der Verluste überhaupt nicht möglich ist, und dass die Trennung zu Gunsten der Ausscheidungsarbeit geschah; man hält die hohe Ausbeute aus Melasse für unmöglich. — Zur direkten Verarbeitung nach der Rübenarbeit kamen 1 214 212 Kilogrm. fremde Melasse mit 49,38 Proc. Zucker und 376 626 Kilogrm. eigene Melasse mit 52,00 Proc. Zucker oder zusammen 1 590 838 Kilogrm. Melasse mit rund 50,0 Proc. Zucker.

Eingeworfen wurde 280 750 Kilogrm. Nachprodukt = 17,7 Proc. der verarbeiteten Melasse mit 87,323 Proc. Zucker, 3,00 Proc. Asche und 72,323 Proc. Rendement = 15,41 Proc. Zucker auf Melasse.

Gewonnen wurde Füllmasse 1 161 169 Kilogrm. = 72,98 Proc. der Melasse mit 84,06 Proc. Zucker.

Aus der Füllmasse I. Prod. 688 600 Kilogrm. = 59,3 Proc. der Füllmasse = 43,28 Proc. der Melasse mit 94,265 Proc. Zucker, 1,2 Proc. Asche und 88,265 Proc. Rendement.

Aus der Füllmasse II. Prod. 102 100 Kilogrm. = 8,8 Proc. der ursprünglichen Füllmasse = 6,42 Proc. der Melasse mit 88,88 Proc. Zucker, 2,6 Proc. Asche und 75,88 Proc. Rendement.

Eingekocht wurde 217,5 Kubikmeter III. Prod. je 1450 Kilogrm. mit 68,69 Proc. Zucker. Anzuhoffende Ausbeute an III. Prod. mindestens 13 Proc. der eingekochten Masse.

---

1) Nach dem Verhältnisse der gesammten Füllmasse zu der Füllmasse aus Rübe getrennt.

Verluste:

Eingeführter Zucker in Melasse	795 419 Kgr.	= 50,0	Proc. Zucker der Melasse
„ „ im Nachprodukt	245 159 „	= 15,41	„ „ auf „
zusammen	1 040 578 Kgr.	= 65,41	Proc. Zucker auf Melasse
Gewonnener Zucker in Füllmasse	976 078 „	= 61,36	„ „ „ „
Verlust bis Füllmasse . . .	64 500 Kgr.	= 4,05	Proc. Zucker auf Melasse

Bis zur abgelieferten Waare, bez. zum verkauften ersten und zweiten und eingekochten III. Prod. stellen sich die Verluste folgenderweise:

I. Prod. 688 600 Kilogrm. mit 94,265 Proc. Zucker; II. Prod. 102 100 Kilogrm. mit 88,88 Proc. Zucker; Eingekochtes III. Produkt 315 375 Kilogrm. mit 68,69 Proc. Zucker . .	= 956 485 Kgr. Zucker	= 60,13 Proc. Zucker a. Melasse
Zucker in der Melasse und im Nachprodukt . . .	1 040 578 Kgr. Zucker	= 65,41 „ „ „ „
Verlust bis zur abgelieferten Waare	84 093 Kgr. Zucker	= 5,28 Proc. Zucker a. Melasse

Aus 100 Zucker der Melasse gewonnen 89,43 Theile, aus 100 Gesammtzucker gewonnen 91,92 Theile.

Nachgewiesene Verluste:		der Melasse	des Zuckers der Melasse
1080 Proc. Abfalllauge mit	0,35 Proc. Zucker	= 3,78 Proc.	= 7,560 Proc.
89,2 Proc. Schlamm I. Sat. mit	0,15 „ „	= 0,138 „	= 0,276 „
13,8 Proc. Schlamm II. Sat. mit	0,32 „ „	= 0,044 „	= 0,088 „
38,5 Proc. Schlamm der Hydratpressen mit	1,15 „ „	= 0,443 „	= 0,886 „
30,0 Proc. angewandte Knochenkohle mit	0,20 „ „	= 0,060 „	= 0,120 „
zusammen		= 4,465 Proc.	= 8,930 Proc.
Verlust bis zur abgelieferten Waare		= 5,280 „	= 10,570 „
Nicht nachgewiesener Verlust		0,815 Proc.	= 1,640 Proc.

Während bei der combinirten Arbeit aus 100 Zucker der Melasse 89,04 Th. bis zur abgelieferten Waare gewonnen wurden, hat die Ausbeute bei der direkten Arbeit 89,43 Proc. ergeben. Da in Folge verschiedener Umstände die Verluste bei der direkten Arbeit grösser zu sein pflegen wie bei der combinirten Arbeit, so hat man bei Trennung der Verluste der Ausscheidungsarbeit auf Kosten der Rübenarbeit sicher nicht geschmeichelt. — Ob die Arbeit mit der Ausscheidung auch bei dem neuen Zuckersteuergesetz lohnend sein wird, darüber ist heute noch kein Urtheil abzugeben, sicher ist aber nach Wagner, dass, wenn die Melasseentzuckerung überhaupt lohnend sein wird, die Ausscheidungsarbeit unter den verschiedenen Melasseentzuckerungssystemen einen der ersten Plätze wird einnehmen können.

Das Manoury'sche Verfahren zur Reinigung der Melassen durch Zurückführen derselben in die Diffuseure wird von A. Vivien[1]) völlig verworfen. — S. Szyfer[2]) hat ebenfalls ganz mangelhafte Resultate damit erzielt; er erhielt u. a.:

I. Gewöhnliche Arbeit vom 7. bis 14. November 1886.

Zuckergehalt der Rüben: 12,00 Proc.
Diffusionssaft: Brix 10,45 Proc., Zucker 8,11 Proc., Quotient 77,61 Proc.
Abgezogener Saft: 142,5 Proc. vom Rübengewicht.
Verluste auf der Diffusion: 0,491 Proc. vom Rübengewicht.
Füllmasse I.: Zucker 84,02 Proc., Asche 3,82 Proc., organische Stoffe 5,04 Proc. Quotient 90,33 Proc.
Füllmasse II.: Zucker 64,24 Proc., Quotient 74,20 Proc.

II. Arbeit nach Manoury vom 14. bis 16. November.

Zuckergehalt der Rüben: 12,57 Proc.
Diffusionssaft: Brix 10,24 Proc., Zucker 7,78 Proc., Quotient 76,00 Proc.
Abgezogener Saft: 147,6 Proc. vom Rübengewicht.
Verluste auf der Diffusion: 0,656 Proc. vom Rübengewicht.
Füllmasse I.: Zucker 82,37 Proc., Asche 3,90 Proc., organische Stoffe 7,25 Proc., Quotient 88,08 Proc.
Füllmasse II.: Zucker 60,98 Proc., Quotient 69,52 Proc.

Aus der Füllmasse II erhielt er nur 26 Proc. gelben Zucker, während er gewöhnlich 40 Proc. erhielt. Auch die Beschaffenheit des gelben Zuckers war schlechter, nämlich:

II. Zucker von gewöhnlicher Arbeit:	Zucker 92,89 Proc.,	Quotient 95,92 Proc.
„ „ der Arbeit nach Manoury:	„ 82,03 „	„ 88,08 „

Die III. Füllmasse, die von der Arbeit nach Manoury stammt, war: Zucker 53,50 Proc., Quotient 60,66 Proc.; die gewöhnliche III. Füllmasse ist aber: Zucker 57,34 Proc., Quotient 65,02 Proc.

Der Hauptzweck wurde verfehlt, nämlich das Verhältniss der Asche zum organischen Nichtzucker hat sich nicht verkleinert, sondern sogar vergrössert (von 1,32 auf 1,86). Auch die Laboratoriumsversuche haben gezeigt, dass der Diffusionssaft reicher an organischen Stoffen war, als der ihm entsprechende Rübensaft.

Gewinnung von Aetzstrontian aus den Strontianrückständen der Melasseentzuckerung. Nach E. Lövinsohn und M. Striegler (D. R. P. Nr. 43 344) enthalten diese Rückstände, bei 100° getrocknet:

8 bis 10	Proc.	Schwefelsäure,
5 bis 10	„	Sand und Kieselsäure,
0,2 bis 1	„	Kohlensäure,
5 bis 9	„	Thonerde und Eisenoxyd,
35 bis 40	„	Strontiumoxyd,
20 bis 30	„	Calciumoxyd,
7 bis 15	„	Wasser.

Kocht man diesen Schlamm mit Salmiaklösung, so wird unter Entwickelung von Ammoniak alles säurelösliche Strontium und Calcium, mit Ausnahme der ganz geringen Menge kohlensaurer Verbindungen, ge-

1) Bullet. de l'assoc. des chim. 1887 S. 259.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 566.

löst. Es bleiben nach dem Kochen in Salmiak ungelöst Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Sand und etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$ des vorhandenen Strontiums, zum bei weitem grössten Theile aus schwefelsaurem Strontium (93 bis 98 Proc.) neben kohlensaurem Strontium (2 bis 7 Proc.) bestehend, welche durch geschlossene Filterpressen von der Lösung getrennt werden. In das Filtrat, welches Chlorstrontium, Chlorcalcium bez. Chlorammonium und Ammoniak enthält, wird Kohlensäure und das beim Kochen des Schlammes mit Salmiak sich entwickelnde Ammoniak geleitet. Es fällt unter Bildung von Salmiak kohlensaures Strontium und kohlensaures Calcium aus. Die abfiltrirte Salmiaklauge wird, wenn nöthig, eingedampft und dient zur Zersetzung neuer Mengen Schlamm. Das erhaltene Gemisch von Carbonaten besteht aus 60 bis 65 Proc. kohlensaurem Strontium und 35 bis 40 Proc. kohlensaurem Calcium, kann als solches gebrannt werden und liefert beim Auslaugen Strontiumoxydhydrat, während Calciumoxydhydrat als schwer löslich zurückbleibt. — Will man jedoch Mischungen von kohlensauren Verbindungen erhalten, welche reicher an Strontium sind und zugleich auch den grössten Theil des an Schwefelsäure gebundenen Strontiums in Lösung bringen, so glüht man den Rückstandsschlamm zuvor mit Kohle, wodurch schwefelsaures Strontium in Schwefelstrontium übergeführt wird. Das letztere wird von Salmiak unter Bildung von Strontiumchlorid und Schwefelammonium gelöst. Die mit Kohle geglühte Masse ergab als Durchschnitt mehrerer Analysen, mit Salzsäure behandelt, 89,91 Proc. gemischte Carbonate mit 73,85 Proc. Strontiumcarbonat, dagegen mit Salmiak behandelt 81,29 Proc. gemischte Carbonate mit 72,86 Proc. $SrCO_3$. Der Process soll bei der mit Kohle geglühten Masse ebenso glatt verlaufen wie im ersten Falle, nur mit dem Unterschiede, dass sich bei der Saturation mit Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Ueber das Scheibler'sche Monostrontiumsaccharatverfahren (J. 1883. 752) berichtet U. Paetow[1]). Bringt man Melasse mit einer heissgesättigten Strontianlösung in dem Verhältniss zusammen, dass sich der Zucker zum krystallisirten Strontianhydrat $SrO + 9H_2O$ wie 1 zu 0,8 verhält, so entsteht bekanntlich eine Lösung, welche Monostrontiumsaccharat enthält, welches durch Abkühlung und Anregung zur Krystallisation abgeschieden werden kann. Ein solches übersättigtes Gemisch sollte nach der von Scheibler entworfenen Tabelle über die Löslichkeit des reinen Monostrontiumsaccharates durch Abkühlung bis auf 15° Monosaccharat in solcher Menge ausscheiden, dass die Mutterlauge nur noch 4,3 Proc. von demselben enthält. Es müssten demnach bei Verwendung von Melasse von 50 Proc. Zucker und 20 Proc. Wasser etwa 90 Proc. des vorhandenen Zuckers durch jene Operationen in Form von Monosaccharat abgeschieden werden. Die Mutterlauge hätte dann nach der Theorie 3,3 zu polarisiren, entsprechend einem Gehalte von 4,3 Proc. Monostrontiumsaccharat. Annähernd er-

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 254.

reicht man dieses Resultat bei Laboratoriumsversuchen. Im Grossbetriebe erhält man jedoch, vorausgesetzt, dass eine Kühlhausanlage nicht zur Verwendung kommt, eine Mutterlauge, die etwa 10 polarisirt und somit noch 13,4 Proc. Monosaccharat enthält, wonach nur 72 Proc. des Zuckers abgeschieden werden. Es liegt dies daran, dass die Abkühlung der übersättigten Lösung schnell bewirkt werden muss, weil andernfalls die Kühlung unverhältnissmässig viel Zeit oder einen dem übrigen Betriebe nicht entsprechenden Raum beanspruchen würde. Ueberdies erwärmt sich infolge der Krystallisation des Monosaccharates die gekühlte Masse stets um einige Grade, so dass auch dadurch ein grösserer Theil des Saccharates in Lösung erhalten bleibt. Scheibler hat dies früher auch vorausgesehen und daher darauf aufmerksam gemacht, dass man, abgesehen von der niedrigen Temperatur, mit möglichst concentrirten Lösungen arbeiten solle. Man könnte, um dies zu erreichen, die Fähigkeit einer Mischung von Melasse mit 30proc. Strontianlauge, in der das Verhältniss von Zucker zum Strontianhydrat wie 1 : 0,4 ist, so viel Strontiumhydrat zu lösen, dass das normale Verhältniss entsteht, benutzen, dürfte aber, um auf diese Weise seinen Zweck zu erreichen, immerhin auf Schwierigkeiten stossen. Es ergeben sich aber, sobald der Betrieb einmal im Gange ist, die concentrirten Lösungen ganz von selbst dadurch, dass man das aus der Zuckerlauge [1]) gewonnene Bisaccharat mit der Melasse vermischt und dadurch Strontianhydrat in fester Form statt der 30proc. Lauge zur Bildung von Monosaccharat verwendet. Es dreht sich deshalb zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute von Monosaccharat Alles darum, den Betrieb so zu leiten, dass man Melasse, 30proc. Strontianlauge und Bisaccharat derartig vermischt, dass niemals zu dünne Lösungen entstehen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man diese Bedingung am besten erfüllt, indem man Melasse mit dem zur Bildung von Monosaccharat nöthigen Bisaccharat vermischt und dazu noch soviel Melasse und die dafür erforderliche Menge 30proc. Strontianlauge setzt, dass man eine übersättigte Monosaccharatlösung von 66 bis 67 Brix (heiss gemessen) und 24 Polarisation erhält. Das Ausscheidungsvermögen dieser Mischung für Monosaccharat ist ein derartiges, dass sich nach der Auskrystallisation die Masse gut durch Pumpen fortbewegen lässt und deren Mutterlauge von 35 Brix bei 10 Polarisation gerade so viel Bisaccharat liefert, als der Betrieb erfordert. Mechanischer Schwierigkeiten halber darf man keine höhere Concentration herstellen. Tritt bei schlechten Melassen einmal der Uebelstand ein, dass mehr Zuckerlauge auf Bisaccharat verkocht werden muss und dadurch mehr von demselben gebildet wird, als bei dieser Arbeitsweise bewältigt werden kann, so hilft man sich dadurch, dass man bei Erzeugung der übersättigten Monosaccharatlösung Zuckerlauge zur Verdünnung zugibt.

1) Ein Gemisch von 100 Th. Melasse und 120 Th. 30proc. Lauge enthält 140 Th. Wasser, die bei 15° 5,1 Th. Monosaccharat entsprechend, 3,93 Zucker zu lösen vermögen.

Dieser Zusatz ist deshalb geboten, weil ein Gemisch von Melasse und Bisaccharat beim Abkühlen eine so feste Masse liefert, dass sie von der Pumpe nicht angesogen wird. Bei Verarbeitung von normalen Rohzuckermelassen ist oft zu wenig Bisaccharat vorhanden; das ist aber nur ein Vortheil, da dadurch Dampf und Strontiansalz erspart werden. Die Decklauge wird durch Lösen von Monosaccharat in 2proc. Strontianlauge erzeugt. Ihre Zusammensetzung ist zwischen ziemlich auseinanderliegenden Werthen schwankend. Im frisch bereiteten Zustande zeigt sie 8 bis 9 Brix bei 3 bis 4 Zucker und 3 bis 4 Alkalität [1]). Im Laufe der Arbeit wird sie schwerer und zuckerreicher, da sie nach und nach mit Zuckerlauge verunreinigt wird. Hat sie 15 bis 17 Brix erreicht, so wird sie mit letzterer auf Bisaccharat verkocht. Es ist, um die Decklauge wiederholt verwenden zu können, nöthig, dass die Sammelkanäle der Monosaccharatpressen zwei Abläufe haben, einen für die Zuckerlauge und einen für die Decklauge. Die Alkalität der ursprünglichen Monosaccharatlösung muss bei Raffineriemelassen dem Zucker gleich sein, bei Rohzuckermelassen braucht sie nur 0,8 desselben zu betragen. — Diesen Verhältnissen entsprechend ist nun in dem hierauf bezüglichen Theil eine für eine Verarbeitung von 150 Hektokilogrm. bestimmte Fabrik folgendermaassen eingerichtet: Zum Vermischen der Melasse mit Strontianlauge bez. Bisaccharat, sowie zum Verkochen der Zuckerlauge auf dieses dienen 4 cylinderförmige Kochpfannen von zusammen etwa 6000 Liter Inhalt. Dieselben sind mit Rührwerk, offener Dampfschlange, Einlassventil für Zuckerlauge und Ablaufhahn versehen. Die Melasse, sowie die 30proc. Strontianlauge können aus einer gemeinsamen Rinne in den einen oder andern Behälter durch einen am oberen Theil desselben befindlichen Ansatzstutzen, der durch einen Griffstopfen verschliessbar ist, geleitet werden. Letztere wird von der Löschbatterie zunächst in einen grösseren Behälter getrieben, der mit Dampfschlange und Abflussleitung versehen ist und unmittelbar über den Kochpfannen steht. Von dort wird sie nach Bedarf in einen Messbehälter gelassen, dessen Ablaufhahn, ebenso wie der eines auf einer Waage befindlichen Behälters für Melasse, in jene oben erwähnte Rinne ausmündet. — Der Gang der Arbeit ist kurz folgender: Zuckerlauge wird unter Strontianhydratzusatz auf Bisaccharat verkocht. Nachdem dieses von der Lauge getrennt ist, wird Melasse zugesetzt. Diese und das Bisaccharat vereinigen sich sofort und liefern eine Masse von 1,4 spec. Gew. Dann lässt man in die Pfanne noch Melasse und 30proc. Strontianlauge laufen, bis die verlangte Schwere erreicht ist. Das Gemisch wird durchgerührt und geht in den Kühler. Gleichzeitig läuft eine Pfanne voll Zuckerlauge, eine andere steht zum Absetzen des Bisaccharates, und die vierte wird auf Bisaccharat verkocht. Am Boden der Kochgefässe befindet sich ein Hahn, um die Masse in den Kühler zu lassen. Die von Scheibler ursprünglich vorgeschlagenen Theisen'schen Gegen-

1) Als Salz: $SrO + 9H_2O$ gedacht.

stromkühler haben sich nicht bewährt, es wurde daher eine neue Kühlvorrichtung construirt. Im Innern einer doppelwandigen Rinne bewegen sich um ihre Achse flache, kreisförmige Hohlkörper, durch die Wasser fliesst. Durch ein Gebläse kann Luft von oben her durch viele Oeffnungen geblasen werden. Dieser Kühlapparat von Langen u. Hundhausen arbeitet sehr gut. Jede Füllung wird bis auf 11° gekühlt, was ungefähr 25 Minuten dauert. Von hier fliesst die schon von Monosaccharat durchsetzte Flüssigkeit in die Monosaccharatbehälter, in denen gewöhnlich schon nach Verlauf von einigen Stunden die Ausscheidung vor sich geht. Durch Umrühren wird die Saccharatbildung beschleunigt, man kann aber die dafür erforderliche Arbeit sparen, da sie auch ohnehin vollkommen erfolgt, wenn man die Masse nur lange genug sich selbst überlässt. Vor dem Pressen muss aber der Inhalt eines Behälters gut durchgearbeitet werden. Der Monosaccharatraum ist mit 16 Behältern von je 10 Kubikm. Inhalt versehen und derartig gelegen, dass er von der Wärmeausstrahlung der Fabrik möglichst wenig getroffen wird. Jeder Behälter hat am Boden eine Oeffnung, welche durch einen Hahn abgeschlossen ist. Sämmtliche Hähne münden in ein gemeinsames Rohr, welches nach einer Pumpe führt. Diese eine mit Kegelventilen versehene horizontale Pumpe (von Langen u. Hundhausen) treibt nun die Monosaccharatmasse in Filterpressen, um die Mutterlauge davon zu trennen. Die Kammerfilterpressen mit Entluftung und absoluter Saftverdrängung, wie die Firma Matthée u. Scheibler in Aachen solche baut, eignen sich für diesen Zweck sehr gut. Man spart aber bedeutend an Arbeit und Tüchern, wenn man statt der 25 Millim. starken Kammerrahmen solche von doppelter Stärke anwendet. Sind nur Rohzuckermelassen zu verarbeiten, so kann man sogar Rahmen von 200 Millim. Breite verwenden, ohne sich der Gefahr auszusetzen, dass die Decklauge hierbei ihre Wirkung nicht gleichmässig ausüben würde. Dieselben sind so angelegt, dass durch den Saftkanal das Monosaccharatgemisch und durch den Wasserkanal die Decklauge zugeführt wird. Ausserdem ist noch ein Dampfrohr angebracht, damit bei Schluss der Arbeit am Sonntag Morgen die Tücher ausgedämpft werden können. Zum Filtriren dient doppelt gelegter Jutestoff. Gewöhnlich müssen die äusseren Tücher täglich, bei invertzuckerhaltigen Melassen sogar mehrmals am Tage gewechselt werden; die verschmierten Tücher werden mit heissem Wasser ausgekocht und können dann oft wieder benutzt werden. — Der zum Vollpumpen der Kammern nöthige Druck ist ganz abhängig von der Beschaffenheit des Saccharates. Man kommt meistens mit 3 bis 4 Atm. Druck aus, muss aber bisweilen 5 verwenden. Da zur Erzielung gleichmässig gedeckter Saccharate längere Zeit derselbe Druck auf die Presse wirken muss, befindet sich in der Druckleitung ein Rückschlagsventil, welches nach Bedarf geregelt werden kann. Der die Pressen bedienende Arbeiter kann schon beim Einpumpen in die erste Presse aus der Art des Ablaufens der Zuckerlauge und der zum Füllen nöthigen Zeit beurtheilen, wie hoher Druck anzuwenden ist und lässt

danach das Ventil stellen. — Das rohe Saccharat stellt eine feste hellbraune Masse dar, aus der man durch Saturation einen Saft von 75 bis 80 Quotient erhält. Das gedeckte ist rein weiss und von lockerer Beschaffenheit. Es polarisirt 30 bei 28 Alkalität. Die Schwankung, durch den verschieden starken Druck bedingt, bewegt sich zwischen 28 und 38. Die Alkalität ist abhängig von derjenigen des Monosaccharatgemisches (der ursprünglichen übersättigten Lösung) und diese wiederum durch die Art der Melasse bedingt. Verarbeitet man nur Rohzuckermelassen, kann man die Alkalinität so halten, dass dieselbe 0,80 des Zuckers beträgt; bei Raffineriemelassen ist deshalb eine höhere Alkalität (1 Zucker auf 1 Strontianhydrat) anzuwenden, weil dadurch die Ausscheidung von Monosaccharat vergrössert wird. Nach Scheibler's Analysen ist das Verhältniss von Zucker und Strontianhydrat im Monosaccharat wie 1 : 0,77; man hat demnach in der Praxis bei Verarbeitung von Raffineriemelassen 23 Proc. Strontianhydrat mehr im Betriebe und, was am meisten ins Gewicht fällt, dieselbe Quantität zu saturiren und zu regeneriren. — Man erhält aus 10 Kubikm. des Rohgemisches von 1,30 spec. Gew. und 24 Polarisation oder 3120 Kilogrm. Zucker 7500 Kilogrm. ausgedecktes Monosaccharat oder 2250 Kilogrm. Zucker, das sind 72,11 Proc. oder rund 72 Proc. Die andern 28 Proc. verbleiben in der Mutterlauge, die 35 Brix schwer ist, 10 Proc. Zucker enthält und eine Alkalität von zehn hat. Dieselbe läuft direkt nach der Kochstation, wo jedesmal 2500 Liter auf Bisaccharat verkocht werden. Man verwendet dazu ausser dem braunen Salz dasjenige weisse Salz, welches zur Deckung der Strontianverluste bezogen wird. Dadurch wird bei dem Betriebe das weisse Salzhaus entbehrlich. Die von dieser Kochung herrührende abgegossene entzuckerte Endlauge (braune Lauge) fliesst in den Krystallisationsraum in flache Behälter, in welchen die Hälfte des überschüssigen Strontiumhydrats auskrystallisirt. Nach dem Erkalten bis zu 20° wird die Lauge zur Saturation (braunen Saturation) getrieben, wo der Rest des gelösten Strontians aussaturirt wird. Die Saturation geschieht bei Siedehitze, und da durch Kohlensäure alles Strontiumhydrat nicht gefällt werden kann, werden für eine Pfanne, die 2000 Liter fasst, 2 bis 6 Kilogrm. Soda zugesetzt. Nach beendeter Saturation wird die Lauge in einen Drucktopf abgelassen und mittels Dampf in Filterpressen (braune Pressen) getrieben. Die von denselben ablaufende Endlauge wird zur Abdampfung geleitet, wo sie bis auf 80 Brix eingedickt wird. Die Endlauge hat durchschnittlich 12 bis 14 Brix und polarisirt durchschnittlich 1,0. Diese hohe Polarisation ist dadurch bedingt, dass in der Zuckerlauge eine stetige Anhäufung von Raffinose stattfindet, welche bei einem gewissen Procentgehalt angelangt durch die beim Verkochen auf Bisaccharat gebräuchliche Alkalität nicht mehr abgeschieden wird. Diese Anreicherung an Raffinose haben sowohl die Analysen der Zuckerlauge und der Endlauge, sowie in dem Laboratorium angestellte Versuche die Raffinose zu isoliren, dargethan. Im Verlaufe eines Jahres stieg bei ganz gleichbleibender Arbeit die Pola-

risation der Zuckerlauge von 10 auf 18, und dementsprechend erhöhte sich auch die Polarisation der Endlauge. Es war schliesslich nur noch möglich, durch Einhalten einer Alkalität von 25 bis 30 eine normale Polarisation der Endlauge zu erreichen, und weil eine derartige Arbeitsweise im Betriebe nicht durchzuführen ist, musste stets ein Theil der Raffinose mit in die Endlauge gehen. Versuche deuten darauf hin, dass es möglich ist, durch fractionirtes Kochen mit Strontian den Zucker von der Raffinose zu trennen. Scheibler's Methode zur Trennung von Zucker und Raffinose hat also technischen Werth, wie einige Zahlen zeigen mögen: Nach halbjähriger Arbeit wurde die Zuckerlauge des Betriebes (42,5 Brix, 15,8 Pol., 12,4 Alc.) auf Bisaccharat verkocht und daraus ein Syrup von 69,5 Polarisation und 58,5 Proc. Zucker nach der Inversion gewonnen. Aus demselben liess sich durch Zusatz von Strontianlauge bez. Bisaccharat noch eine Abscheidung von Monosaccharat erzielen. Zwei Monate später wurden dem Betriebe mehrere Kilogramm Bisaccharat entnommen, die wiederum zu Syrup verarbeitet mit Strontianlauge versetzt wurden. Es fand nach längerem Stehen nur eine geringe Ausscheidung von Monosaccharat statt, und die hiervon herstammende Mutterlauge lieferte ein Bisaccharat, aus dem folgender Saft erhalten wurde:

78,5 Trockensubstanz (Wasserbestimmung),
85,0 Polarisation,
70,5 Proc. Zucker nach Creydt,
108,28 Quotient nach Polarisation,
89,81 „ „ Inversion.

Aus diesem Saft sind im Laufe der Zeit Krystalle hervorgegangen, die vollständig den von anderer Seite beschriebenen Raffinosezuckern entsprechen. Eine Abscheidung der Raffinose aus der Endlauge ist bis jetzt nicht gelungen; es deuten aber die Methylalkoholauslaugungen der auf das vorsichtigste getrockneten Masse auf einen Gehalt an diesem Kohlenhydrate hin. Von 100 Kilogrm. Melasse werden 26 Kilogrm. eingedampfte Endlauge oder beinahe sämmtlicher Nichtzucker der Melasse erhalten. Der in den braunen Pressen verbleibende Schlamm ist fast von derselben Reinheit wie der weisse, da durch die Einrichtung der Saftverdrängungspresse eine ausgezeichnete Auslaugung desselben erreicht war. — Das ausgedeckte Monosaccharat (Vollpumpen, Decken und Ausnehmen einer Presse beanspruchen $1^1/_2$ Stunden) wird durch Trichter in Transportschnecken und durch diese in Maischen geführt. Gewöhnlich lösen sich die Kuchen so vollständig von den Tüchern, dass es nur eines kleinen Anstosses bedarf, sie zum Abfallen von denselben zu bringen. Ist die Melasse aber stark invertzuckerhaltig, oder hat die Decklauge nicht lange genug auf das Rohsaccharat gewirkt, so müssen die Saccharate von den Tüchern abgeschabt werden, womit natürlich viel Arbeit, Verschmieren und schnelles Unbrauchbarwerden der Tücher verbunden sind. In der Maische, einem liegenden schmiedeeisernen Cylinder mit

Rührwerk, wird das Saccharat mit Wasser zerrührt, bis das Gemisch eine Schwere von 1,11 spec. Gew. erreicht hat. Das Maischen geht leicht, da sich bei dieser Concentration ein grosser Theil des Monosaccharats löst. Es empfiehlt sich, nur bis zur angegebenen Schwere zu mischen, da sich bei derselben am besten saturirt. Von der Maische wird das Gemisch durch eine Pumpe in die Saturateure gebracht. Dieselben gleichen den in den Zuckerfabriken gebräuchlichen in jeder Beziehung. In ihnen wird die Flüssigkeit bis auf 70° erhitzt und so lange der Einwirkung der Kohlensäure, die von dem Kammerofen zur Regenerirung des Strontians gesogen wird, ausgesetzt, bis Phenolphtaleïnpapier nicht mehr geröthet wird. Dann wird bis zum Kochen erhitzt. Die Saturation geht glatt und schnell von Statten. Durchschnittlich wurden 4000 Liter Maische in einer halben Stunde saturirt. Zur Trennung des Saftes von dem kohlensauren Strontium wird der Inhalt der Saturation in Filterpressen (weissen Pressen) gepumpt. Man benutzt zu diesem Zwecke die gleiche Schlammpumpe wie oben und verwendet Scheibler'sche Pressen mit Rahmen von 60 Millim. Stärke. Der weisse Schlamm enthält etwa 40 Proc. Wasser und in der Trockensubstanz 93 bis 95 Proc. Strontiumcarbonat und 0,5 bis 1 Proc. Strontiumsulfat neben 4 bis 5 Proc. organischen Stoffen. Er polarisirt Null. Das Filtrat, der Saft, läuft zum Nachsaturiren zur zweiten Saturation, wo er etwa 10 Minuten bei Siedehitze mit Kohlensäure in Berührung gebracht wird. Er geht dann nochmals durch eine Filterpresse vermittels eines Drucktopfes und wird in Verdampfapparaten auf 30 bis 40° Brix eingedickt. Der Dicksaft hat eine wirkliche Reinheit von 95 Proc. Bei Verarbeitung von Rohzuckermelassen kann man leicht Säfte von einer durchschnittlichen Reinheit von 97 bis 98 darstellen. Es bedarf hierzu nur einer grösseren Anzahl von Pressen für das Monosaccharat. — Der Saft ist bisher für sich auf Korn verkocht worden, und alle daraus entstehenden Produkte wurden vom übrigen Betriebe getrennt gehalten. Beim Kochen haben sich Schwierigkeiten niemals gezeigt. Die Zucker sind von ganz normaler Beschaffenheit und namentlich auch die Nachprodukte, welche einen angenehmen Geschmack haben. Die Restmelasse, Ablauf vom vierten Produkt, polarisirt 55 bei 50 Proc. Zucker (nach der Inversion). Als Ausbeute wurden aus einer Melasse von durchschnittlich 49,79 Polarisation und 47,91 Proc. Zucker[1]), 53,7 Proc. Füllmasse von 85 Polarisation gewonnen. 100 Füllmasse ergaben 40 Proc. Zucker von 96 Polarisation und 13,62 Proc. Endmelasse von 55 Polarisation. — An Arbeitskräften innerhalb der eigentlichen Entzuckerungsanlage, also mit Ausschluss der Strontianöfen und der Löschbatterien, sind erforderlich:

---

1) Die Differenz zwischen der Polarisation und Inversion ist bekanntlich bei Raffineriemelassen grösser wie bei Rohzuckermelassen.

Zur Bedienung der Monosaccharatpressen	5	Mann	—	Junge
der Kochstation . . .	1	„	2	„
des Kühlers	—	„	2	„
der Schaumpressen . .	2	„	1	„
der Saturation (I—III) .	1	„		
der Maschinen	1	„	2	„
des Salzhauses	3	„		
des Monosaccharatraumes	1	„		
	14	Mann	7	Jungen

Dieselbe Arbeiterzahl ist auch bei Verarbeitung grösserer Mengen von Melasse ausreichend. Eine Dampfmaschine von 20, eine Kohlensäurepumpe von 14 und eine Drillingspumpmaschine von 16 Pferd. sind die nöthigen Motoren.

Die Wirkung des Ammoniaks im Spiritus des Elutionsverfahrens äussert sich nach umfassenden Versuchen von J. Seyffart[1]) dahin, dass die Spiritusverluste vergrössert werden. Der Zuckerverlust wird dadurch nicht grösser, wohl aber wird die Reinigung des Melassekalkes etwas verzögert.

Baryumsaccharat wird nach Th. Dschenfzig (D. R. P. Nr. 45 376) mit Wasser angerührt und Kohlensäure eingeleitet. Gegen das Ende der Saturation setzt man Kalk, und zwar 0,5 bis 3 Proc., auf Baryumoxyd berechnet, entweder als Calciumoxyd oder als Kalkmilch zu und fährt mit dem Einleiten der Kohlensäure so lange fort, bis sämmtlicher Kalk in Lösung gegangen, d. h. in Calciumbicarbonat umgewandelt ist. Dann stellt man die Zufuhr von Kohlensäure ein und bringt das bei der vorstehenden Behandlung entstandene Gemisch von Zucker, Calciumbicarbonat, Baryumcarbonat, Baryumbicarbonat und Baryumsaccharat zum Kochen. Hierbei zerfällt das Calciumbicarbonat in Calciumcarbonat und Kohlensäure, welche letztere im Freiwerden und in der Hitze zerlegend auf das noch vorhandene Baryumsaccharat einwirkt, so dass dasselbe in Zucker und Baryumcarbonat zerfällt. Die Analyse der Trockensubstanz des saturirten und aufgekochten Gemisches ergab:

Zucker	59,0 Proc.
kohlensauren Baryt . .	39,2
Kali und Natronsalze . .	0,5
kohlensauren Kalk . . .	1,3

im Gegensatz zum gewöhnlichen Verfahren, bei welchem das saturirte und aufgekochte Gemisch neben 58 Proc. Zucker und 38,5 Proc. kohlensaurem Baryt noch 3 Proc. unzersetzt gebliebenes Baryumsaccharat enthält. Der filtrirte Saft kann unter Umständen lediglich noch 0,01 Proc. in Lösung gegangenen kohlensauren Baryt enthalten. Man fällt den letzteren in bekannter Weise als Sulfat aus und trennt dieses durch Filtration vom Saft. (Trotzdem ist die Verwendung des giftigen Baryts sehr bedenklich.)

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 356.

Die Entzuckerung von Melassen geschieht nach P. Degener (D. R. P. Nr. 45037) mit Magnesiumsulfat. Wenn man Melasse mit nahezu oder ganz entwässertem Magnesiumsulfat, Magnesiumsulfit oder Magnesiumphosphat, welch letztere Salze weniger vortheilhaft in der Anwendung sind, mischt, die Masse bis zur Erhärtung bei gewöhnlicher Temperatur oder mässiger Wärme unter Ausschluss feuchter Luft liegen lässt und sie genügend zerkleinert, so laugt Alkohol oder Methylalkohol daraus Zucker in sehr reiner Form aus, und die Lösung lässt bei systematischer Anreicherung schliesslich den Zucker in reiner Form fallen. Je länger dabei die Masse vor dem Auslaugen liegt, um so reiner sind die Auszüge; der Alkohol hat zweckmässig 95 Proc. Setzt man, zugleich mit dem Magnesiumsulfat, oder vorher oder nachher, etwas Aetzkalk hinzu, so erreicht man eine weit grössere Reinheit. Nur muss stets das Magnesiumsulfat im Ueberschuss vorhanden sein. Auch ein Zusatz von Aluminium- oder Eisensulfat befördert die Reinheit der erzielten Lösung. Um die Masse, wenn sie sehr wasserhaltig war, rascher fest werden zu lassen, setzt man ausserdem so lange gebrannten Gyps hinzu, als sich einkneten lässt. Bewährte Vorschriften sind z. B. 100 Th. Melasse und 100 Th. Magnesiumsulfat (calcinirt) oder 100 Th. Melasse, 15 Th. Kalk (zerfallen), 60 Th. Magnesiumsulfat (calcinirt) und Gyps in genügender Menge, 100 Th. Melasse, 30 Th. Kalk, 80 bis 100 Th. Magnesiumsulfat (calcinirt). — Die durch die übrigens sehr rasch verlaufende Auslaugung gewonnenen alkoholischen Laugen und die Ausscheidungen daraus können verschieden verarbeitet werden. Entweder bringt man sie direkt ganz oder fast ganz zum Trocknen und laugt kalt oder warm mit starkem oder absolutem Alkohol aus, der den Nichtzucker fast ganz aufnimmt. Es bleibt ein sehr aromatischer heller Zucker zurück, dessen Geschmack an Zucker aus Zuckerrohr erinnert. Die alkoholische Lauge wird mit Kalk, Baryt oder Strontian bezw. deren Hydraten im Ueberschuss versetzt und, nachdem die Lösung nicht mehr polarisirt, vom Niederschlag getrennt. Letzterer geht entweder trocken zu neuer Melasse zurück, oder wird auf irgend eine Weise saturirt, und kann dann ebenso verwendet oder für sich verarbeitet werden. — Oder man zieht den Alkohol ganz ab, verdampft zur Füllmasse und schleudert. Den Ablaufsyrup kann man entweder nochmals verkochen und abermals schleudern, die Restmelasse aber nach gehöriger Trocknung mit Alkohol oder dergl. extrahiren oder letztere Behandlung sofort vornehmen.

Zur Gewinnung eines reinen unkrystallisirbaren Syrups aus Melasse empfehlen C. Leuchtenberger und B. Moiske (D. R. P. Nr. 44529) folgendes Verfahren. Die Melasse wird mit einer ihrem Salzgehalt entsprechenden Menge Schwefelsäure gemischt, wobei zu beachten ist, dass nur so viel Schwefelsäure genommen wird, als genügt, um die Melassesalze in schwefelsaure Salze überzuführen, dass jedoch ein Ueberschuss von Schwefelsäure möglichst vermieden wird. Unter dem Einfluss der hierdurch frei gewordenen Säuren wird nun-

mehr in einem Kochgefäss unter Anwendung von Luftleere der gesammte Zucker der Melasse invertirt, wobei gleichzeitig die flüchtigen Säuren der Melasse verdampfen. Nachdem die Inversion beendet ist, gibt man unter Bewegung und Kühlung der Masse eine concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat hinzu, welche so berechnet ist, dass auf je 1 Th. Salz reichlich 2 Th. Aluminiumsulfat kommen. Nach Abkühlung der Masse wird ihr so lange 90proc. Alkohol zugesetzt, bis eine vollständige Fällung der Salze als Alaun eingetreten ist, worauf man den Niederschlag von der Flüssigkeit trennt. Zur Entfernung der noch vorhandenen Säuren wird eine Nachreinigung vorgenommen, indem der Syrup in einem geschlossenen, mit Kühlvorrichtung versehenen Gefäss erhitzt und in der Siedehitze unter andauernder Verflüssigung des Alkohols durch Baryumcarbonat abgestumpft wird. Sobald der Syrup neutral ist, wird er abgekühlt und mit Hülfe einer Filterpresse von dem Niederschlage getrennt, darauf behufs Wiedergewinnung des Alkohols auf bekannte Weise entgeistet und mittels Knochenkohle entfärbt.

Ob die Entzuckerung der Melasse unter der jetzigen Verbrauchssteuer in Oesterreich noch vortheilhaft ist, erscheint nach den Verhandlungen darüber[1]) noch zweifelhaft.

Melasserückstände. Wenn nach E. Meyer (D. R. P. Nr. 43 345) Melasse mit wenigstens dem gleichen Gewicht trockenen Kali- oder Natronhydrats erhitzt und geschmolzen wird, so verläuft die Zersetzung ohne Hochsteigen und Schäumen unter Entwicklung von Ammoniak gleichmässig, indem die organische Substanz zum grossen Theil zerstört und schliesslich eine reichliche Menge oxalsauren Salzes gebildet wird. Das Produkt dieser bei 180 bis 220° erfolgenden Zersetzung nimmt eine hellgelbe Farbe an und erstarrt erkaltend zu einer grünlich gelben Masse. Je nach dem Gehalt der Melasse an organischen Stoffen ist ein grösserer oder geringerer Ueberschuss an Aetzalkali erforderlich, dessen Menge das 8- bis 20fache desjenigen beträgt, welches in der Melasse selbst enthalten ist. Das in der Melasse enthaltene Chlorkalium wird entweder bei der Abscheidung des oxalsauren Salzes getrennt oder aus den bis zu 40° B. eingedampften Aetzlaugen auskrystallisirt, welche aus den mit Kalk behandelten Carbonatlösungen hergestellt sind. Uebrigens ist ein geringer Gehalt an Chlorkalium dem Schmelzvorgang nicht hinderlich. Die Schmelzung geschieht in gusseisernen, mit Helm und Kühlvorrichtung verbundenen Blasen. Die fertige Schmelze fliesst aus einer Oeffnung im Boden der Blase und wird nach dem Erkalten aufgelöst, um die Oxalsäure durch Kalkzusatz oder auch durch Eindampfen zum Theil als oxalsaures Natrium zur Abscheidung zu bringen. Die Mutterlauge hiervon wird wie jede Melasseasche auf reine Potasche, Soda u. dgl. weiter verarbeitet, gelangt jedoch zum grössten Theil wiederum nach erfolgter Kausticirung in den Betrieb zurück.

1) Wochenschr. f. Rübenzucker 1888 S. 341; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 421.

Untersuchungsverfahren. Zur Untersuchung von Samenrüben werden bei F. Heine zu Emersleben nach W. Dahle[1]) im Frühjahr durch Ermittlung der Dichtigkeit der Rüben nur solche, welche ein hohes specifisches Gewicht aufweisen, nochmals einer Auswahl nach äusseren guten Eigenschaften unterzogen. Erst die hierbei als die besten ausgesuchten Rüben von in jeder Hinsicht vorzüglicher Form werden auf ihren Zuckergehalt bezw. Reinheit untersucht durch Polarisation des Saftes, welcher aus einem 10 Millim. unterhalb des Kopfes im rechten Winkel zur Achse entnommenen Bohrcylinder abgepresst ist. Auf diese Weise erhält man zwar durchschnittlich einen um etwa 0,75 Proc. niedrigeren Zuckergehalt als bei anderen Methoden, wo z. B. erst ein feiner Brei hergestellt oder ein mehr aus der Spitze der Rübe entnommener Cylinder gebohrt wird, doch kommt das Ergebniss dem wahren Zuckergehalt der ganzen Rübe am nächsten, wie zahlreiche Untersuchungen bestimmt nachgewiesen haben. Ferner wird täglich eine grössere Anzahl Rüben vermittels Alkoholauslaugung untersucht und bestätigen die dabei gefundenen Zahlen wiederum, dass Rüben von hohem specifischen Gewicht und hohem Zuckergehalt des Saftes auch stets bei der Alkoholauslaugung hohe Quotienten ergeben. — Die Vilmorinrüben ergaben:

Gesammtzahl	1888 27 021 Stück		Polarisation	1888 24 111 Stück	
1.	3985 Stück	= 14,76 Proc.	20,52—22,85 Proc.	481 Stück	= 1,99 Proc.
2.	4718 „	= 17,47 „	20,07—20,51 „	760 „	= 3,15 „
3.	9725 „	= 35,99 „	19,07—20,06 „	6687 „	= 27,74 „
4.	5320 „	= 19,69 „	18,06—19,06 „	8951 „	= 37,12 „
5.	2322 „	= 8,59 „	17,04—18,05 „	4052 „	= 16,81 „
6.	854 „	= 3,16 „	16,02—17,03 „	2199 „	= 9,12 „
7.	97 „	= 0,36 „	unter 16,02 „	981 „	= 4,07 „
	27 021 Stück	= 100,00 Proc.		24 111 Stück	= 100,00 Proc.

Danach polarisirten von den gesammten Vilmorinrüben über 18,05 Proc. Zucker in diesem Jahre 87,89 Proc. gegen 70,00 Proc., über 17,03 Proc. Zucker sogar 96,48 Proc. gegen 86,81 Proc. im vorigen Jahre.

Für die Untersuchung von Samenrüben empfiehlt Wilfarth[2]) das Alkoholverfahren, da bei Auswahl der Rüben lediglich gestützt auf Saftpolarisation, die Möglichkeit gegeben ist, dass wir rechtsdrehende Nichtzuckerstoffe in die Rübe hineinzüchten. (Vgl. S. 904.)

Die Auswahl der Samenmutterrüben im Laboratorium von A. Knoche in Wallwitz wird nach B. Bruckner und R. Stutzer[3]) in folgender Weise ausgeführt. Die den Mieten entnommenen Rüben werden gereinigt und in eine Salzlösung von 6 bis 7° Beaumé gelegt. Die leichteren Rüben werden in der Landwirthschaft verwerthet, während die untergegangenen weiter genau untersucht werden. Von 100 in

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 593.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 243.

der Salzlösung untergegangenen Rüben waren 60 Proc. zur Samenzucht brauchbar; von 100 Rüben derselben Miete, die nicht untersanken, waren dahingegen nur 10 Proc. zu benutzen. Es ist immerhin da von Werth, die ganzen Rüben in Salzlösungen zu prüfen, wo genügend Mutterrüben vorhanden sind; weil man alsdann nur die specifisch schweren zur weiteren Untersuchung heranzieht und die Mühe und Arbeit entschieden eine leichtere und schnellere ist als die genaue chemische Untersuchung. Das gewonnene Bohrstück des Rübenfleisches wird auf einer kräftigen Spindelpresse ausgepresst. Der in einer Schale aufgefangene Saft muss, da er oft mitgerissenes Mark enthält, zur Entfernung des Schaumes durch ein feines Sieb gegossen werden und einige Zeit zur möglichsten Entluftung stehen bleiben. Die Saftmenge ist natürlich sehr gering und wird selten mehr als 7 bis 8 Kubikcentim. betragen; gewöhnlich erhält man nur 5 bis 6 Kubikcentim. — Die Art der Saftgewinnung hat auf die Analyse einen grossen Einfluss; denn der aus Brei gepresste Saft enthält mehr Zucker als solcher, der aus Schnitzeln gewonnen ist. Bei einem so kleinen Untersuchungsmaterial, wie es Samenmutterrüben liefern, ist jede andere Zerkleinerung ausgeschlossen, auch ist in erster Reihe auf eine ganz gleichmässige Probenahme zu achten. — Soll die Reinheit des Saftes bestimmt werden, so muss dies mittels Piknometers oder in einem kleinen, sehr genau getheilten 5 Kubikcentim.-Kölbchen geschehen. Die Mühe ist freilich gross und es muss mit Vorsicht der Saft entluftet, entpülpt und dann im Kölbchen aufgefüllt werden. Auf einer chemischen Waage können täglich 200 Bestimmungen des specifischen Gewichtes vorgenommen werden, wenn nur sonst Alles zur Waage zugerichtet wird und der an der Waage Sitzende ab und zu mit einem Anderen abwechseln kann. Die gemessenen und gewogenen 5 Kubikcentim. Saft können gleich weiter zur Polarisation benutzt werden. Man spült sie verlustlos in ein 20-Kubikcentim.-Kölbchen, in welchem nach Zusatz von Bleiessig mit Wasser oder Alkohol bis zur Marke angefüllt wird, je nachdem man die Wasser- oder Alkohol-Polarisation vornehmen will. Es werden dann die abgelesenen Polarisationsgrade vierfach genommen und mit Hülfe des in Brixgrade umgewandelten specifischen Gewichts aus der Schmitz'schen Tafel die Procente Zucker im Safte abgelesen. Eine so aus dem specifischen Gewichte und dem Zuckergehalt des Saftes ermittelte scheinbare Reinheit kann dann mit gleichem Anspruch auf Richtigkeit gegeben und genommen werden, wie er den Analysen von Fabrikrüben zuzukommen pflegt. Eine so ermittelte Reinheit kann dann auch mit gutem Gewissen für die Zuchtwahl selbst mit entscheiden, und jeder Züchter wird Rüben, welche mehr als 3 Nichtzucker enthalten, welche daher eine geringere Reinheit als 85 bis 83 aufweisen, als zur Zucht ungeeignet ausstossen müssen, auch wenn sie sonst noch so hoch im Zuckergehalt wären. — Ausserdem wurde noch durchschnittsweise für 100 oder 200 Rüben vollständige Analyse gemacht, an deren Spitze die Bestimmung des Zuckergehaltes in der Rübe mittels Breipolarisation stand. Um ein richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten, muss jeder Rübe nochmals

ein, wenn auch viel kleineres Bohrstück entnommen werden, welches nur eine Dicke von 5 bis 6 Millim. zu haben braucht. Die 100 bis 200 Bohrstücke dienen dann, auf einer Handreibe zerkleinert, zu einigen parallel auszuführenden Breipolarisationen, deren Ergebniss ganz gut mit dem Durchschnitt der Saftpolarisationen eben derselben 100 bis 200 Rüben in Zusammenhang und Vergleich gebracht werden können. — Die Markbestimmung geschieht durch die Feststellung der Trockensubstanz in der Rübe und im Saft und berechneten nach der Formel $m = \frac{100\,(tr - ts)}{100 - ts}$. m = Mark in Procenten der Rübe; tr = die Trockensubstanz der Rübe in Procenten der Rübe; ts = Trockensubstanz des Saftes in Procenten des Saftes. — Die folgende Tabelle enthält die Durchschnitte sämmtlicher Analysen, sowohl der Einzelanalysen in den Zeilen 1 bis 5, als auch der darauf folgenden Gruppenanalysen. In der ersten Spalte unter I Elite sind nur Rüben enthalten, welche mehr als 16,5 Proc. Zucker im Safte enthalten, in der zweiten Spalte unter II Elite nur Rüben mit 15,0 bis 16,5 Proc. Zucker im Safte. Der Rasse nach liegt eine Abstammung von Klein-Wanzlebener Rüben vor, welche in den früheren Jahren wiederholt mit Vilmorins gekreuzt wurden. Im Handel heisst sie Knoche's verbesserte Klein-Wanzlebener.

	I Elite	II Elite
1. Gewicht der Rübe in Grammen	600	623
2. Spec. Gewicht des Saftes = Grade Brix	18,75	17,97
3. Gewichtsproc. Zucker im Safte	16,93	15,83
4. Nichtzucker	1,82	2,14
5. Scheinbarer Reinheits-Quotient	90,29	88,09
6. Wirklicher Trockengehalt des Saftes	18,83	18,26
7. Wirklicher Reinheits-Quotient	89,91	86,69
8. Proc. Zucker in der Rübe (Alkoholbrei-Polarisation)	15,31	14,85
9. Berechneter (scheinbarer) Markgehalt	9,57	6,19
10. Wirkl. Markgehalt (gewichtsanalytisch ermittelt) .	4,42	5,07
11. Asche in Gewichtsproc. der Rübe	0,570	0,629

Von 100 untersuchten Rüben waren 19,1 I Elite
48,7 II „ und
32,2 waren unbrauchbar.

Polarisation der Steckrüben. Wenn nach J. Seyffart[1]) der schräge Ausstich von oben nach unten nur ein wenig höher oder tiefer hinab zur Wurzel ausfällt, tritt Ungleichheit des Zuckergehaltes ein; auch ist die Rübe bekanntlich auf einer Hälfte mitunter bedeutend zuckerreicher als auf der anderen Hälfte. Um daher aus einer Rübe 2 Proben von genau gleichem Zuckergehalt zu erhalten, müssen die beiden Ausstiche senkrecht zur Längsachse und zu beiden Seiten der Mitte in gleicher Höhe der Rübe, etwa 2 Centim. unter den tiefsten Blattkiemen erfolgen, und nöthigenfalls 2 Stöpsel dicht untereinander für jede der beiden Controlproben ausgestochen werden. Summirt man alle mög-

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 20 S. 101.

lichen Fehlerquellen, so kann allerdings eine grösste Polarisationsdifferenz von 0,55° = etwa 0,7 Proc. Zucker vorkommen, ohne die Ungenauigkeit, welche durch Beihülfe von Arbeitern entsteht und auf ebenfalls etwa 0,5° veranschlagt werden soll. Indess wird dieser beiderseits ungünstigste Fall schon selten eintreten, und zur Verminderung der ersten Fehlerquelle mit absolutem Alkohol zu arbeiten, würde sich, abgesehen vom Kostenpunkte, bei der peinlich genaueren Ausführung aller nöthigen Arbeiten und der hierdurch bedingten viel grösseren Zeitinanspruchnahme von selbst verbieten. Die Anwendung der Alkoholauslaugung bleibt aus gleichen Gründen ebenfalls ausgeschlossen, und so muss man die im Ganzen zumeist wohl nicht über 0,2 bis 0,4° Polarisation gehende Fehlerquelle mit in den Kauf nehmen, welche dem allgemein üblichen Verfahren der Steckrübenauswahl anhaftet.

Den Zucker- und Markgehalt einzelner Theile von Zuckerrüben prüfte eingehend E. v. Proskowetz jun. [1]). Er zeigt, dass ebenso wie der Zuckergehalt des Saftes auch jener der Rüben in verschiedenen Theilen der Rübe verschieden ist. Auch der Markgehalt der einzelnen Theile wechselt. Bestimmte Theile der Rübe sind Träger des sog. mittleren Zuckergehaltes; der seitliche Abschnitt (in der oberen Rübenhälfte entnommen) ist für die Zwecke der Samenzucht bez. für die Bestimmung des mittleren Zuckergehaltes in der Rübe vollkommen geeignet (J. 1887. 927).

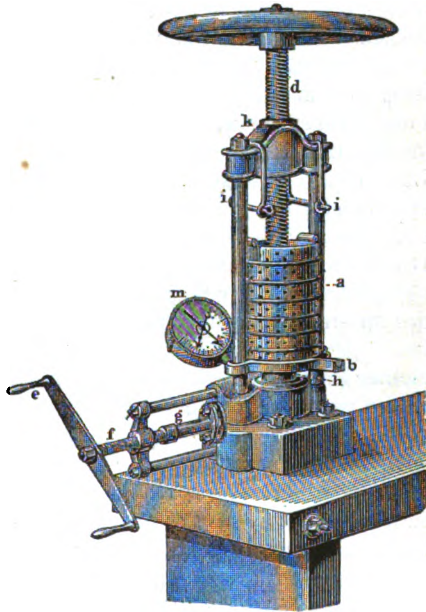
Die Stanek'sche Vorrichtung zur Gewinnung von Rübensaft behufs Analyse wird von F. Herles [2]) empfohlen.

Abhängigkeit der Rübensaftzusammensetzung von der Art der Saftgewinnung. F. Strohmer und A. Merlitschek [3]) empfehlen die Presse von Jeanrenaud u. Cp. in Wien (Fig. 205). Der Rübenbrei wird, durch eiserne Zwischenplatten in mehrere Schichten getrennt oder wie bei Rübenbrei in Presstücher eingeschlagen, in das cylindrische, über seine ganze Manteloberfläche mit feinen Löchern durchbohrte, bodenlose Pressgefäss *a* gefüllt. Dieses Pressgefäss *a*, umgeben von einem zweiten darüber gestülpten Blechmantel, welcher das Verspritzen der ausgepressten Flüssigkeit verhindert, dem sog. Umhüllungscylinder (der in der Abbildung jedoch nicht ersichtlich gemacht ist) befindet sich auf der mit Rinne und Ausflussschnabel *b* versehenen, länglich ovalen Platte, in die der Presskolben *h* endigt. Der Presskorb *a* steht, um das Einfüllen der Probe zu erleichtern, vorerst seitlich ausserhalb der Presse, und zwar entweder direkt auf dieser ovalen Platte oder auf einer von ihr getragenen, besonderen, zwischengelegten Untersatzschale (Ablaufteller). Ist die Füllung des Presskorbes *a* beendet, so wird derselbe (stets auf der Pressplatte, bez. auf der Untersatzschale verbleibend) in die Presse, in diejenige Stellung, welche die Abbildung zeigt, hineingeschoben

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 269.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 129.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 20.

und die darin enthaltenen auszupressenden Stoffe nunmehr mit Hülfe der an dem oberen Handrade *c* angebrachten Schraubenspindel *d*, sowie mittels der an dem unteren Ende der letzteren befestigten, in den Presskorb *a* passenden und darin befindlichen, daher aus der Abbildung nicht ersichtlichen, kreisrunden, oberen Pressplatte, langsam, nach und nach, so stark wie möglich zusammengepresst, der Vorpressung unterworfen. Sodann wird die, mit Hülfe des hydraulischen Druckes, hervorgebrachte Hauptpressung angewendet, indem man durch Drehung an der Handkurbel *e* mit der unteren horizontalen Schraubenspindel *f* den an dieser befestigten dünnen Pumpenkolben *g* in den unteren Theil der Presse eintreibt. Da dieser untere Theil der Presse aus zwei, durch einen Kanal mit einander verbundenen, mit Kolben versehenen und mit Glycerin gefüllten Cylindern von verschiedener Weite besteht, so überträgt, schon bei geringer Kraftanwendung, die hierdurch in dem Glycerin entstandene Spannung eine ausserordentlich starke Pressung auf den grösseren in die länglich ovale Pressplatte endigenden Kolben *h*, somit auch auf die, zwischen ihr und der oberen runden Pressplatte, im Presskorbe *a* lagernden, auszupressenden Substanzen. Die Höhe dieses Druckes ist durch ein auf dem Untertheil der Presse angebrachtes Manometer *m* zu sehen. — Die auf diese Art ausgepresste Flüssigkeit sammelt sich in der bereits erwähnten Rinne der tellerförmigen ovalen Platte, in welche der Presskolben endigt, oder in der Untersatzschale und fliesst durch den mit Ablaufrohr versehenen Schnabel *b* derselben in ein untergestelltes Gefäss. — Es kann vorkommen, dass bei Materialien, welche viel Flüssigkeit enthalten und sich daher leicht und räumlich stark zusammenpressen lassen, bei vollständiger Eindrehung der unteren Pumpenkolbenschraube *f*, der höchste Druck noch nicht erreicht ist. In diesem Falle geht man mit der unteren Pumpenkolbenschraube *f* wieder ganz zurück, bez. heraus, presst mit der oberen, am Handrade *c* befindlichen Schraube *d* kräftig nach und beginnt alsdann von Neuem mit der unteren Pumpenkolbenschraube *f* zu arbeiten. Hat man den gewünschten Druck auf diese oder jene Weise erreicht, so kann man durch allmähliches Nachdrehen der

Fig. 205.



Pumpenkolbenschraube *f* unter steter Beobachtung des Manometers den Druck beliebig lange Zeit fest erhalten. Sollen nach erfolgter Pressung die Rückstände aus dem Pressgefäss entfernt werden, so hängt man letztere mit den der Presse beigegebenen zwei Haken *i* an das Kopfstück *k*, welches beide Säulen verbindet und die Mutter der oberen Schraubenspindel *d* trägt, auf und drückt durch Niederschrauben dieser oberen Schraubenspindel *d* und ihrer Pressplatte, mit dieser den Rückstand aus dem Pressgefässe *a* heraus. — Für die Versuche wurden Rüben in zwei gleiche Hälften getheilt; die einen Hälften wurden auf einem Reibeisen vollständig zerrieben, die anderen auf einer Suckow'schen Mühle vollständig in geschliffenen Brei verwandelt. Der geschliffene Brei dient zur Zuckerbestimmung mittels Stammer'scher Alkoholbrei-Polarisation und zur direkten Markbestimmung durch Auslaugen mit kaltem und heissem Wasser, wie mit absolutem Alkohol und Aether. Das Pressen geschah in der Weise, dass der Brei in ein der Menge entsprechend grosses, feines, jedoch ungemein festes Leinentuch doppelt eingeschlagen und allmählich ausgepresst wurde. War der gewünschte Druck erreicht, so wurde derselbe genau 5 Minuten erhalten. Die Presssäfte wurden in der Weise untersucht, dass nach dem Entluften derselben das specifische Gewicht mittels einer Mohr-Scheibler'schen Waage bei 17,5° bestimmt und die Polarisation unter Verwendung genau geaichter Kölbchen nach der Maassmethode ausgeführt wurde. Bei einigen Säften wurde auch die wirkliche Zusammensetzung durch Ermittlung der Trockensubstanz, durch Eintrocknen bei 100° bis zum Constantgewicht und Veraschung der Trockensubstanz, bestimmt. Der zu dem ersten Versuche verwandte Rübenbrei ergab nach der Alkoholbrei-Polarisation 13,1 Proc. Zucker und enthielt 4,99 Proc. Mark, daher 95,01 Proc. Saft. Es betrug die grösste Differenz:

In der Saccharometer-Anzeige	+ 0,53
In dem Zuckergehalte	+ 0,36
Im Quotienten	— 0,56
In der wirklichen Trockensubstanz . . .	— 0,08
„ „ „ Reinheit	+ 2,59

Die weiteren Versuche bestätigen, dass zur Erzielung vergleichbarer Resultate bei verschiedenen Rübenproben man stets dieselbe Breimenge, dieselben Druckverhältnisse und denselben Feinheitsgrad des Breies einhalten muss. Die ersten beiden Bedingungen sind stets und leicht zu erfüllen, anders steht es mit der verlangten gleichmässigen Feinheit des Breies. Für dieselbe hat man nicht, wie bei pulverigen Körpern, in Sieben mit bestimmter Maschenweite ein Maass, und so könnte nur eine einheitliche Zerkleinerungsvorrichtung als Bedingung für das Erlangen wirklich vergleichbarer Zahlen bei Rübenuntersuchungen aufgestellt werden, und würde sich hierzu die Suckow'sche Reibe am besten empfehlen. Aber auch in diesem Falle ist zu bedenken, dass selbst ein und dieselbe Reibe verschiedene Rüben in verschiedenartigen Brei verwandelt. Die Feinheit des Breies ist aber von grösstem Einflusse, von grösserem als wie Druck-

und Mengenverhältnisse, auf die Zusammensetzung des Saftes, und ist schon aus diesem Grunde die alte Saftpolarisation als nicht geeignet zur Gewinnung von Zahlen, welche zu Vergleichen herangezogen werden könnten, zu bezeichnen. Die Ausbeute-Differenzen, je nach dem wechselnden Druck, sind bei zerriebenem wie bei geschliffenem Brei ziemlich gleich, die Schwankungen in der Zusammensetzung der hierbei erhaltenen Säfte sind jedoch bei zerriebenem Brei weit grösser als bei geschliffenem, bei letzterem liegen sie überhaupt innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Bestimmungsmethoden. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, dass bei zerriebenem Brei mehr Zellen und mehr Gewebstheile unzerstört bleiben als bei geschliffenem Brei, so dass bei jenem eine osmotische Wirkung der unzerstörten Zellen und Gewebselemente zur Geltung kommt. Zerriebener Brei liefert bei der gleichen Saftausbeute wie aus geschliffenem Brei einen Saft von ganz verschiedener Zusammensetzung:

	° Blg.	Zucker	Nichtzucker	Quotient
Zerriebener Brei ergab bei 68,27 Proc. Saftausbeute einen Saft von der Zusammensetzung	16,52	12,72	3,80	77,0
Geschliffener Brei ergab bei 68,02 Proc. Saftausbeute einen Saft von der Zusammensetzung	16,30	13,16	3,14	80,74
Differenz	+ 0,22	— 0,44	+ 0,66	— 3,74

Diese grossen Differenzen haben nicht etwa in einer Verschiedenheit der Probe ihren Grund, denn der zerriebene Brei ergab denselben Zuckergehalt durch direkte Bestimmung wie der geschliffene Brei, sondern einzig und allein darin, dass bei ein und demselben Drucke in dem einen Falle zerriebener Brei, und zwar 200 Grm., in dem anderen aber geschliffener Brei und 800 Grm. Probe zur Pressung gelangte. Beim Schleifen des Breies wird das ganze Zellgewebe der Rübe zerstört und so gelangen auch jene gelatinösen und colloïdartigen Verbindungen, welche im Rübensaft enthalten sind, in den aus solchem Brei erpressten Saft, ein solcher Saft gelangt aber, wenigstens beim Diffusionsverfahren, nicht zur Verarbeitung; die Reinheit eines solchen Saftes wird also auch eine andere sein als wie jene des in der Fabrik thatsächlich zur Verwendung kommenden, und so hat auch aus diesem Grunde die alte Rübenuntersuchung durch Saftpolarisation selbst in jener Form, in der sie wenigstens annähernd richtige Zahlen liefern könnte, nämlich Schleifen der Rübe und Auspressen von 200 Grm. des so erhaltenen Saftes, bei 300 Atm. Druck keine Berechtigung mehr. Die direkte Bestimmung des Zuckers in der Rübe sollte daher überall an ihre Stelle treten.

Zur Untersuchung der Zuckerrüben empfiehlt auch Petermann [1]) das Ausziehen der Probe mit Alkohol. Kalter Alkohol fällt den Nichtzucker nicht vollständig aus (vgl. J. 1887. 930).

Zur Bestimmung des Zuckers der Rüben empfiehlt

1) Bull. assoc. chim. 1887 S. 214; Sucr. belge 1888 S. 149; Neue Zeitschr. f. Rübenzucker 21 S. 345.

M. Clerc[1]) die Auslaugung des Breies mit Wasser. Er bestätigt, dass Wasser aus mit Alkohol ausgelaugtem Rübenbrei noch rechtsdrehende Stoffe aufnimmt, welche aber durch Bleiessig unschädlich gemacht werden. Zur Ausführung der Untersuchung wiegt er von dem gemischten feinen Reibsel 12,97 Grm. auf einer 1 Centigrm. mit Sicherheit anzeigenden Waage ab, spült das Reibsel mit der Spritzflasche unter Zuhülfenahme eines Blechtrichters in einen weithalsigen 100-Kubikcentim.-Kolben, fügt 5 Kubikcentim. Bleiessig (spec. Gew. etwa 1,24) und soviel Wasser hinzu, dass der Kolbeninhalt sich noch durch Umschwenken bewegen lässt, und lässt $^1/_4$ Stunde unter öfterem Umschwenken stehen. Alsdann füllt er mit Wasser bis zur Marke auf, ohne vorerst durchzumischen. Etwaigen Schaum entfernt man durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol oder durch etwas Aether leicht und vollständig. Nach einer weiteren Viertelstunde wird durchgeschüttelt, abfiltrirt und im 400-Millimeterrohre polarisirt. Die am Polarimeter abgelesenen Grade geben direkt Procente. — Unter der Voraussetzung, dass das Mark von 13,024 Grm. Rübenreibsel 0,4 Kubikcentim. einnimmt, wurden 12,97 Grm. abgewogen, um die Umrechnung nach geschehener Polarisation zu ersparen. Natürlich kann man auch das halbe Normalgewicht verwenden, und dann die erhaltenen Resultate durch Multiplication mit dem Factor 0,996 richtigstellen.

H. Pellet[2]) empfiehlt wiederholt die wässerige Auslaugung des Rübenbreies (J. 1887. 932). — E. O. v. Lippmann[3]) stellt verschiedene Angaben Pellet's richtig, hebt namentlich hervor, dass die rechtsdrehende Metapectinsäure (Arabinsäure) bereits von Scheibler im Rübensaft nachgewiesen ist.

Zur Rübenuntersuchung gibt nach Battut[4]) zwar die Pelett'sche wässrige Auslaugung nur etwa 0,1 Proc. Zucker mehr als das Alkoholverfahren, trotzdem ist das letztere wenigstens der Controle wegen beizubehalten, da es sicherer ist. (Vgl. J. 1887. 933.)

Den Einfluss des Bleiessigs auf das Drehungsvermögen der Zuckerlösungen untersuchte J. Weisberg[5]). Er findet, dass Bleiessig in alkoholischer Zuckerlösung die Drehung vermindert wegen

---

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1114 u. 1209.

2) Sucrer. belge 16 S. 489; Sucrer. indig. 1888 S. 551. Das hindert ihn aber nicht, an anderer Stelle (Journ. des fabr. de sucre 1888 Nr. 39; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 212) zu schreiben: „Dass die bisher angewandte Methode der Zuckerbestimmung in den Rüben, durch Polarisation des wässerigen Saftes derselben, eine sowohl für praktische, als wissenschaftliche Zwecke völlig sinn- und nutzlose Operation ist, welche der Rumpelkammer der Industrie zu überweisen ist, und dass bei der von mir empfohlenen Methode der Extraction des Zuckers der Rüben mit Alkohol der hier besprochene stark rechtsdrehende Körper in dem extrahirten Rübenmark zurückbleibt, also nicht in den Extract eintritt, die Polarisation also auch nicht beeinflussen kann.“

3) Chemikerztg. 1888 S. 1392.

4) Sucrer. indig. 1888 S. 285, 333 u. 522; Bullet. assoc. chim. 1888 S. 608.

5) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 272 u. 736; Sucrer. belge 1888 S. 105, 198, 399 u. 407.

Bildung von Bleisaccharat. In wässriger Lösung ist Bleiessig ohne Einfluss. Er gelangt zu folgenden Schlüssen: a) die rechtsdrehenden Stoffe, welche, in dem mit Alkohol ausgelaugten Rübenbrei zurückbleibend, beim Erwärmen desselben mit Wasser in Lösung übergehen, gehören zur Gruppe der Pectinstoffe; b) die Lösung dieser Stoffe, welche anfangs neutral ist, nimmt bei längerer Erwärmung bei höherer Temperatur saure Reaction an. Diese saure Reaction ist der Bildung einer geringen Menge Metapectinsäure zuzuschreiben. Der Uebergang dieser Stoffe in Metapectinsäure geht vollkommen und schnell vor sich, wenn man ihre Lösung mit Aetzkali erhitzt; c) die Pectinstoffe, die sobald in Lösung übergehen, als man den ausgelaugten Brei mit Wasser im Wasserbade digerirt, bestehen aus Pectin (durch Bleiessig fällbar) und Parapectin (durch Bleizucker schon fällbar). Beim Erwärmen der Lösung dieser Stoffe mit verdünnter Schwefelsäure entsteht als Zwischenprodukt Metapectinsäure, welche bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure in Arabinose umgewandelt wird. Und die Bildung von Arabinose bot uns die Möglichkeit, die Natur der ursprünglichen Stoffe zu bestimmen, aus denen diese Glycose durch Behandeln mit Schwefelsäure erhalten werden kann; d) bei der Analyse der Rübe nach der Scheibler'schen Alkoholauslaugung bleiben die Pectinstoffe, weil in Alkohol unlöslich, im Brei zurück. Andererseits aber, bei der Analyse der Rübe nach der wässerigen Digestion, dürften diese Stoffe, obgleich in Wasser löslich, doch keinen Einfluss auf die Polarisation ausüben, da dieselben durch Bleiessig vollständig ausgefällt werden. Mit anderen Worten: Bei der wässerigen Digestionsmethode scheint der Bleiessig den Alkohol zu ersetzen, was zu dem Schlusse berechtigt, dass die wässerige Methode, bei sorgfältiger Ausführung, dieselben Resultate liefern dürfte wie die Alkoholmethode.

Chevron[1]) empfiehlt die kalte wässerige Auslaugung des Rübenbreies.

Dextran fand J. Weisberg[2]) in dem Safte der zweiten Saturation, welcher zufällig aus den Hähnen des Kastens, in denen sich die Puvrez'schen Filtersäcke befinden, austropfte; auf dem Boden hatte sich das Dextran als graue Masse ausgeschieden.

Organische Nichtzuckerstoffe sind nach A. Ladureau[3]) im französischen Rohzucker in grösserer Menge vorhanden, als im deutschen, weil in Frankreich bei der Diffusion höhere Temperaturen angewendet werden. Das Verhältniss der Asche zum organischen Nichtzucker beträgt jetzt etwa 1 : 1,5.

Organische Bestandtheile des Rübensaftes untersuchte E. O. v. Lippmann[4]). Auf Brenzcatechin sollten namentlich gewisse, im Handel vorkommende und von den Zuckerhändlern gekannte und vermiedene Rohzucker geprüft werden, welche bei der Uebernahme

1) Sucrer. belge 1888 S. 290; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 20 S. 169.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 19 S. 301.
3) Sucrer. indig. 30 Nr. 70.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 3201 u. 3298.

tadellos erscheinen, bei der Ablieferung im Auslande sich aber stets erheblich nachgedunkelt und reducirend erweisen, woraus dann der Käufer auf Gegenwart von Invertzucker zu schliessen und entsprechende Abzüge am Preise zu machen pflegt. Da das Brenzcatechin, obwohl es bei vielen Reactionen durch Erhitzen und Schmelzen mit Alkalien gebildet wird, dennoch in alkalischer Lösung an der Luft unbeständig ist und unter Bräunung und Abscheidung dunkelgefärbter Zersetzungsprodukte allmählich zerfällt, so könnte sein Auftreten bei derartigen Erscheinungen mit im Spiele sein; auch lässt sich aus der angeführten Eigenschaft vermuthen, dass die grösste Menge dieser Substanz bei Arbeit mit stark alkalischen Säften im Laufe der Fabrikation wieder zerstört werde und nur bei der jetzt vielfach üblich gewordenen Arbeitsweise mit möglichst geringer Alkalität in weiterem Umfange (zunächst) erhalten bleibe. (Vgl. J. 1887. 939.)

Das Verhalten des Brenzcatechins gegen Fehling'sche Lösung in Gegenwart von Zucker untersuchte A. Wohl[1]). Er findet, dass bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Zucker unter den Bedingungen der Herzfeld'schen Vorschrift (J. 1885. 742) Brenzcatechin nicht mehr reducirend auf Fehling'sche Lösung einwirkt, dass dementsprechend ein Gehalt von etwa 0,2 Proc. die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls überhaupt nicht beeinflusst, und dass ein erheblich höherer Gehalt die Menge des Kupferoxyduls sogar in steigendem Maasse zu vermindern vermag. Diese auf den ersten Blick etwas auffällige Thatsache wird verständlich, wenn man erwägt, dass Brenzcatechin in alkalischer Lösung unter Dunkelfärbung Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und dass demnach wohl die so gebildeten unbekannten Oxydationsprodukte als Sauerstoffüberträger wirken und einen Theil des gebildeten Kupferoxyduls wieder in Oxyd überführen können. Jedenfalls wird also ein Gehalt an Brenzcatechin niemals direkt als Ursache des Reductionsvermögens von Zucker gelten dürfen.

Raffinose in Zuckerrüben. Zur Prüfung der Frage, ob bei der Auswahl der Samenrüben durch Polarisation eine unverhältnissmässige Anhäufung von Raffinose in der Nachzucht hervorgerufen wird, wurde von A. Herzfeld[2]) der aus 2 bis 3 Rüben hergestellte Rübenbrei mit 96proc. Alkohol ausgelaugt. Die alkoholischen Auszüge wurden mit schwacher Alkalität, welche durch wenig Soda erzielt wurde, zu Füllmassen eingedampft und diese nach dem Inversionsverfahren auf Raffinose untersucht. Es ergab sich, dass Raffinose in nachweisbaren Mengen in den Füllmassen nicht vorhanden ist, dieselbe also auch bei der Auswahl der Samenrüben durch Alkoholpolarisation in den vorliegenden Fällen keinen Einfluss ausgeübt haben, somit auch nicht unbewusst angehäuft worden sein kann. — Unabhängig davon ist die Frage, ob überhaupt Raffinose bez. andere hochpolarisirende Nichtzucker in den

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 38.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 1197.

Rüben vorhanden waren; das scheint bis zu einem gewissen Grade der Fall zu sein, denn bei der Untersuchung des durch Pressen gewonnenen, nicht mit Bleiessig geklärten Saftes ergab die Inversionspolarisation grössere Abweichungen von der direkten Polarisation, ob dieselben aber gerade durch die Anwesenheit von Raffinose oder die anderer bekannter Nichtzucker hervorgerufen worden sind, kann zur Zeit leider nicht entschieden werden. — Es wird sich empfehlen, mittels des hier zur Anwendung gekommenen Verfahrens weiterhin Samenrüben und solche Rüben zu prüfen, welche raffinoseverdächtig sind, da das vorliegende Material noch nicht umfangreich genug ist, um diese Frage der Anhäufung der Raffinose in den Samenrüben endgültig zu beantworten; die vorläufige Antwort ist die, dass die Furcht vor solcher Anhäufung durch das jetzige Auswahlverfahren der Samenrüben nach Polarisation unbegründet ist.

Die Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetz vom 9. Juli 1887 enthalten in den Anlagen auch beachtenswerthe Angaben über die Untersuchung von Zucker. Anlage A: Anleitung für die Steuerstellen zur Bestimmung des Quotienten der Syrupe oder Melassen. Die Bestimmung des Quotienten von Zuckerabläufen (Syrup oder Melasse) kann von Steuerbeamten nur ausgeführt werden, wenn weniger als 2 Proc. Invertzucker in der betreffenden Probe enthalten sind[1]).

Anlage B: Anweisung zur Untersuchung solcher Syrupe, welche 2 Proc. oder mehr Invertzucker enthalten, stärkezuckerhaltiger und raffinosehaltiger Syrupe, sowie raffinosehaltiger fester Zucker. Bei der Untersuchung derjenigen Syrupe, welche in Folge des Invertzuckergehalts von 2 Proc. und mehr dem Chemiker überwiesen worden sind, kann die Bestimmung des specifischen Gewichts bez. der Grade Brix in derselben Weise geschehen, wie in Anlage A, Anleitung für die Steuerstellen zur Bestimmung des Quotienten der Syrupe und Melasse, vorgeschrieben ist. Selbstverständlich kann an Stelle dieser Methode auch die direkte Bestimmung des specifischen Gewichts mittels des Pyknometers genommen werden. Keinesfalls aber ist es gestattet, die Trockensubstanzbestimmung an Stelle derselben treten zu lassen, da einerseits damit eine ungleiche Art der Feststellung des Quotienten seitens der Beamten und Chemiker eingeführt werden würde, andererseits die Bestimmung der Trockensubstanz in invertzuckerhaltigen Syrupen viel zu zeitraubend und schwierig für den Gebrauch in der Praxis ist. — Bei der Berechnung des Quotienten ist nicht so zu verfahren wie im Fabrikbetriebe, dass nämlich nur der Rohrzucker als Zucker gerechnet wird, sondern der vorhandene Invertzucker ist dadurch, dass $^1/_{20}$ der gefundenen Menge abgezogen wird, in Rohrzucker umzurechnen, zu der direkt gefundenen Menge des letzteren zu addiren und die Summe des Gesammtzuckers der

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 562.

Berechnung zu Grunde zu legen. — Für die Bestimmung des Zuckergehalts sind verschiedene Methoden anzuwenden, je nachdem mehr oder weniger Invertzucker oder auch Stärkezucker oder Raffinose zugegen ist. Zur Erläuterung seien folgende Bemerkungen vorausgeschickt: Der Invertzucker in den Syrupen pflegt zwar häufig inactiv zu sein, kann aber doch auch die normale Linksdrehung, welche nach neueren Untersuchungen 0,33 mal, nach älteren 0,34 mal so gross ist als die Rechtsdrehung des Rohrzuckers, besitzen. Sobald sehr viel Invertzucker zugegen ist, kann daher die Polarisation des vorhandenen Rohrzuckers entsprechend herabgedrückt werden. Bekanntlich ist deshalb von Meissl für die Untersuchung der festen Colonialzucker vorgeschlagen worden, man solle den gefundenen Invertzucker mit 0,34 multipliciren und die erhaltene Zahl der Polarisation zuzählen, um auf diese Weise den richtigen Zuckergehalt zu berechnen. Ein solches Verfahren bei der Syrupanalyse anzuwenden, wäre jedoch unstatthaft, weil, wie erwähnt, in den Syrupen der Invertzucker häufig nicht das normale Drehungsvermögen zeigt, sondern ein geringeres, bez. optisch inactiv wird. Hier würde eine derartige Correctur, wie sie Meissl anwendet, den Charakter der Willkür tragen und in vielen Fällen dazu führen, dass der Zuckergehalt zu hoch gefunden wird. Immerhin wird aber die Möglichkeit im Auge zu behalten sein, dass in Folge des Drehungsvermögens des Invertzuckers nach links die Menge des Rohrzuckers viel zu niedrig gefunden wird. Im Hinblick auf diese Verhältnisse erscheint im Allgemeinen die Berechnung des Gesammtzuckers aus der Polarisation und dem gefundenen Invertzucker nur in solchen Fällen statthaft, wo die Menge des Invertzuckers nicht über ein gewisses Maass hinausgeht. Beispielsweise würde bei Anwesenheit von 6 Proc. Invertzucker die Polarisation des Rübenzuckers bereits um $6 \times 0{,}33 = 1{,}98$ Proc. zu niedrig ausfallen können, demgemäss so viel Zucker zu wenig gefunden werden können. Es empfiehlt sich daher, da die dem Chemiker zur Untersuchung übergebenen Syrupe beträchtliche Mengen Invertzucker enthalten können, dessen Drehungsvermögen wir nicht kennen, im Allgemeinen von der optischen Methode der Zuckerbestimmung gänzlich abzusehen und die gewichtsanalytische anzuwenden, für welche weiter unten unter I. eine neue, rasch auszuführende Modification angegeben ist. — Eine Ausnahme tritt ein bei Anwesenheit von Stärkezucker oder Raffinose. Da wir die Menge des vorhandenen Stärkezuckers nicht genau bestimmen können, und da ferner das Reductionsvermögen des Stärkezuckers, welches bei der Handelswaare entsprechend einem Gehalt von ungefähr 40 bis 60 Zucker schwankt, unter denjenigen Bedingungen, unter welchen die Inversion der Zuckersyrupe behufs Ausführung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung vorgenommen wird, fast unverändert bleibt, so ist in Fällen, wo solcher vorhanden ist, die gewichtsanalytische Methode zur Feststellung des gesammten Gehalts an Rübenzucker bez. des Quotienten nicht mehr anwendbar. Sie würde im Gegentheil zu grossen Irrthümern führen, und es würden Syrupe von über 70 Quotient, nach dieser Methode

untersucht, nach Zusatz einer gewissen Menge Stärkezucker als solche von unter 70 Quotient erscheinen. In solchen Fällen, wo Stärkezucker zugegen ist, wird dann aber der deprimirende Einfluss der Linksdrehung des Invertzuckers auf die Polarisation des Zuckers gar nicht mehr in Betracht kommen können, weil der Stärkezucker ein ungleich höheres Rechtsdrehungsvermögen besitzt, als die anderen vorhandenen Zuckerarten. Um Täuschungen zu verhüten, welche sonst durch Vermischen von Syrupen über 70 Quotient mit Stärkezucker leicht möglich sein würden, ist deshalb in allen Fällen, wo Stärkezucker zugegen ist, der Gesammtzuckergehalt aus der Polarisation und dem direkt zu bestimmenden Invertzucker zu berechnen. Näher beschrieben ist die Methode unter II. Für den Fall endlich, dass Raffinose zugegen ist, muss wieder anders verfahren werden; die nähere Beschreibung der Methode findet sich unter III. angegeben. — I. Es braucht auf die Anwesenheit von Stärkezucker überhaupt keine Rücksicht genommen zu werden. Untersuchungen von Syrupen, welche notorisch frei von Stärkezuckersyrup sind, werden vielfach vorkommen, da die meisten Fabriken nicht selbst Stärkezuckersyrup zumischen, sondern diese Mischung erst von zweiter oder dritter Hand vorgenommen zu werden pflegt. — Die Gesammtzuckerbestimmung kann hier in einer einzigen Operation ausgeführt werden: Man wägt das halbe Normalgewicht (13,024 Grm.) Syrup ab, löst in einem Hundertkölbchen in 75 Kubikcentim. Wasser, setzt 5 Kubikcentim. Salzsäure (von 38,8 Proc. HClgehalt) hinzu und erwärmt auf 67 bis 70° im Wasserbade. Sobald der Inhalt des Kolbens diesen Grad erreicht hat, wird die Temperatur noch 5 Minuten auf 67 bis 70° unter häufigem Umschütteln gehalten. Da das Anwärmen $2^1/_2$ bis 5 Minuten in Anspruch nehmen kann, so wird die Ausführung dieser Operation im Ganzen $7^1/_2$ bis 10 Minuten in Anspruch nehmen. Man füllt zur Marke auf, verdünnt darauf 50 Kubikcentim. von den 100 Kubikcentim. zum Liter, nimmt davon 25 Kubikcentim. (entsprechend 0,1628 Substanz) in eine Kochflasche und setzt dazu, um die vorhandene freie Säure zu neutralisiren, 25 Kubikcentim. einer Lösung von kohlensaurem Natron, welche durch Lösen von 1,7 Grm. wasserfreien Salzes zum Liter bereitet und vorräthig gehalten wird. Darauf versetzt man mit 50 Kubikcentim. der allgemein gebräuchlichen Soxhlet'schen Lösung, erhitzt in derselben Weise wie bei der Invertzuckerbestimmung zum Sieden und hält die Flüssigkeit 3 Minuten im Kochen. Da hier sämmtlicher Zucker invertirt ist, Rohrzucker somit das Resultat der Reduction bei längerem Erhitzen beeinflussen kann, so braucht man bezüglich des Innehaltens der Zeit des Erwärmens nicht so ängstlich zu sein, als bei der Invertzuckerbestimmung. 2 auch 3 Minuten längeres Erwärmen beeinflusst das Resultat, wie aus Soxhlet's Versuchen hervorgeht, nicht merklich. Nach beendetem Erhitzen verdünnt man die Flüssigkeit in der Kochflasche mit dem gleichen Volumen luftfreien Wassers und verfährt im Uebrigen genau wie bei der Invertzuckerbestimmung. Zur Berechnung des Resultats können selbstverständlich

die in der Literatur vorhandenen Tabellen nicht dienen, weil dieselben nicht für Invertzucker, sondern nur für Glucose oder auch Gemenge von Invertzucker mit Saccharose gelten. Es ist deshalb die folgende Tabelle

Tabelle zur Berechnung des dem vorhandenen Invertzucker entsprechenden Rohrzuckergehaltes aus der gefundenen Kupfermenge bei 3 Minuten Kochdauer.

Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.
40	79,0	84	166,6	128	249,3
41	81,0	85	168,6	129	251,2
42	83,0	86	170,5	130	252,9
43	85,2	87	172,4	131	254,7
44	87,2	88	174,3	132	256,5
45	89,2	89	176,3	133	258,3
46	91,2	90	178,2	134	260,1
47	93,3	91	180,1	135	261,9
48	95,3	92	182,0	136	263,7
49	97,3	93	183,9	137	265,5
50	99,3	94	185,8	138	267,3
51	101,3	95	187,8	139	269,1
52	103,3	96	189,7	140	270,9
53	105,3	97	191,6	141	272,7
54	107,3	98	193,5	142	274,5
55	109,4	99	195,4	143	276,3
56	111,4	100	197,3	144	278,1
57	113,4	101	199,2	145	279,9
58	115,4	102	201,1	146	281,6
59	117,4	103	202,9	147	283,4
60	119,5	104	204,8	148	285,2
61	121,5	105	206,7	149	286,9
62	123,5	106	208,6	150	288,8
63	125,4	107	210,5	151	290,5
64	127,4	108	212,3	152	292,3
65	129,4	109	214,2	153	294,0
66	131,4	110	216,1	154	295,7
67	133,4	111	217,9	155	297,5
68	135,3	112	219,8	156	299,2
69	137,3	113	221,6	157	300,9
70	139,3	114	223,5	158	302,6
71	141,3	115	225,3	159	304,4
72	143,2	116	227,2	160	306,1
73	145,2	117	229,0	161	307,8
74	147,1	118	230,9	162	309,5
75	149,1	119	232,8	163	311,3
76	151,0	120	234,6	164	313,0
77	153,0	121	236,4	165	314,7
78	155,0	122	238,3	166	316,4
79	156,9	123	240,2	167	318,1
80	158,9	124	242,0	168	319,9
81	160,8	125	243,9	169	321,6
82	162,8	126	245,7	170	323,3
83	164,7	127	247,5		

für Invertzucker bei 3 Minuten Kochdauer aufgestellt worden, welche gestattet, aus der gefundenen Kupfermenge sogleich die entsprechende Menge an Saccharose zu berechnen. Der Umrechnung des Invertzuckers in Rohrzucker ist man demnach bei Benutzung derselben überhoben.

Beispiel: 25 Kubikcentim. der wie oben beschrieben berechneten Lösung des invertirten Syrups = 0,1628 Grm. Substanz geben bei der Reduction 0,1628 Grm. Kupfer, diese entsprechen 0,082 Grm. Zucker, demnach vorhanden im Syrup 50,4 Proc. Zucker.

Angenommen, derselbe Syrup habe einen Gehalt von 80° Brix gezeigt, so ist demnach sein Quotient 63,0. Der Quotient wird nur bis auf Zehntel, nicht auf Hundertstel berechnet, die Abrundung der sich durch Rechnung ergebenden Hundertstel auf Zehntel erfolgt bezüglich der Grade Brix nach oben, des Quotienten nach unten, so dass also bei einem Befunde der Brixgrade von 82,85 82,9, des Quotienten von 69,99 dagegen nicht 70,0, sondern 69,9 anzugeben ist.

II. Der zu untersuchende Syrup kann Stärkezuckersyrup enthalten. In diesem Falle führt man zunächst eine Polarisation des Syrups direkt in bekannter Weise aus. Ergibt die Quotientenberechnung aus dieser und den Graden Brix bereits ein höheres Resultat als 70, so ist eine weitere Untersuchung nicht von nöthen, da dieselbe doch nur dazu führen könnte, den Quotienten zu erhöhen, niemals aber ihn erniedrigen könnte. — Ergibt dagegen die Berechnung einen niederen Werth als 70, so ist die Anwesenheit von Stärkezucker immer noch nicht ausgeschlossen. Um festzustellen, ob solcher vorhanden ist oder nicht, wird daher das halbe Normalgewicht in der unter I bereits beschriebenen Weise im Hundertkolben in 75 Kubikcentim. Wasser gelöst und mit 5 Kubikcentim. Salzsäure von 38,8 Proc. HCl bei 67 bis 70° invertirt. Darauf wird zu Hundert aufgefüllt und mit $^1/_2$ bis 1, bei dunklen Syrupen auch mit 2 bis 3 Grm. mit Salzsäure ausgewaschener Knochenkohle oder mit Blutkohle, die man in trockenem Zustande direkt in den Hundertkolben bringt, entfärbt. Wendet man Blutkohle an, so ist der Absorptionsfactor für Invertzucker für das betreffende Präparat zu bestimmen und je nach der angewandten Menge eine Correctur der am Polarimeter abgelesenen Zahl anzubringen, falls die Linksdrehung genau festgestellt wird. Im vorliegenden Fall genügt es, bei annähernder Temperatur von 20° dieselbe festzustellen. Unverfälschte Syrupe nehmen zwar erfahrungsgemäss häufig nicht ganz die normale Linksdrehung an, welche 0,33 mal so gross als die ursprüngliche Rechtsdrehung ist, doch beträgt dieselbe immer mindestens den fünften Theil der ursprünglichen Rechtsdrehung. Es muss also ein Syrup von 55 Polarisation beispielsweise mindestens nach der Inversion eine Linksdrehung von — 11, auf das ganze Normalgewicht berechnet, zeigen. Würde dieser Syrup statt dessen alsdann nur eine Drehung von — 10 oder weniger oder gar Rechtsdrehung annehmen, so ist derselbe als mit Stärkezuckersyrup versetzt zu betrachten. Ist in der vorbeschriebenen Weise die Abwesenheit von Stärkezucker nachgewiesen, so wird die unter I. beschriebene gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung des

Gesammtzuckers angewendet und in der dort angegebenen Weise das Resultat berechnet. Ist dagegen die Anwesenheit von Stärkezucker erwiesen, so muss zur Feststellung des Gesammtzuckergehaltes der Weg eingeschlagen werden, dass zu der Polarisation der bereits vorhandene Invertzucker, welcher sich aus dem direkten Reductionsvermögen des Syrups gegen Fehling'sche Lösung berechnet, hinzugerechnet wird. Man verfährt dabei genau so, wie jetzt im Handel üblich, indem man die bekannte Fehling'sche Lösung nach Soxhlet's Vorschrift benutzt. Man muss jedoch, da für 10 Grm. Substanz, welche gewöhnlich zur Invertzuckerbestimmung angewendet werden, hier die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen würde, erst ausprobiren, welche Substanzmenge genommen werden darf. Es geschieht dies am bequemsten, indem man 10 Grm. Syrup zu 100 Kubikcentim. löst, in mehrere Reagensgläser je 5 Kubikcentim. Fehling'sche Lösung bringt und successive je 8, 6, 4, 2 Kubikcentim. der Syruplösung in die einzelnen Reagensgläser mit Fehling'scher Lösung aus einer graduirten Pipette laufen lässt und aufkocht, bis schliesslich derjenige Punkt erreicht ist, wo die Fehling'sche Lösung nicht mehr entfärbt wird. Ist dies beispielsweise bei 6 Kubikcentim. der Fall, so wiegt man 6 Grm. Substanz zur Analyse ab, bei 4 Kubikcentim. 4 Grm. Substanz, löst in 50 Kubikcentim. Wasser und versetzt ohne vorherige Klärung mit Bleiessig mit 50 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung, kocht 2 Minuten und verfährt weiter in der Weise, wie für die Untersuchung der festen Zucker auf Invertzucker üblich ist. Die Berechnung des Invertzuckers geschieht nach der Tabelle von Meissl. (J. 1883. 688.)

Es sei

I. Cu : 2 = annähernd absolute Menge Invertzucker = Z;
II. Z × 100 : p = annähernde procentische Menge Invertzucker = y;
III. (100 Pol.) : (Pol. + y) = R Verhältnisszahl für den Rohrzucker,
100 — R = J Verhältnisszahl für den Invertzucker,
R : Z Verhältniss von Rohrzucker: Invertzucker = 6;
IV. Cu : p × F = richtige Procente Invertzucker;
Cu bedeutet in dieser Formel die Menge des gewogenen Kupfers,
p bedeutet darin die Menge der angewandten Substanz,
Pol bedeutet darin die Polarisation,
Z dient zur Orientirung für die verticale Spalte nachstehender Tabelle,
R : Z dient zur Orientirung für die horizontale Spalte nachstehender Tabelle.

Man benutzt jene Spalten, die dem gefundenen Werthe von Z und R : Z am nächsten kommen; dort, wo die verticale und horizontale Spalte zusammentreffen, findet sich in der folgenden Tabelle (S. 911) der gesuchte Factor F.

Beispiel: Die Polarisation eines Zuckers sei 86,4 und es seien für 3,256 Grm. Substanz = p, 0,230 Grm. Kupfer = Cu gefunden, so ist

I. Cu : 2 = 0,290 : 2 = 0,145 = Z;
II. Z = 100 : p = 0,145 × 100 : 3,256 = 4,45 = y;
III. $\frac{100 \times \text{Pol.}}{\text{Pol.} + y} = \frac{8640}{86,4 + 4,45} = 95,1 = R;$
100 — R = 100 — 95,1 = Z; R : Z = 95,1 : 4,9.

Um nun den Factor F zu finden, müssen wir die richtige Vertical- und Horizontalspalte aufsuchen. Dem Werthe von Z = 145 kommt die mit 150 überschriebene Spalte am nächsten; dem Verhältnisse R : Z = 95,1 : 4,9 kommt in

Factoren zur Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker.

Rohrzucker zu Invertzucker = R : Z.	Milligramme Invertzucker = Z.									
	245	225	200	175	150	125	100	75	50	Factoren = F.
90 : 10	56,2	55,1	54,1	53,6	53,1	52,6	52,1	51,6	51,2	
91 : 9	56,2	55,1	54,1	53,6	52,6	52,1	51,6	51,2	50,7	
92 ; 8	56,2	54,6	53,6	53,1	52,1	51,6	51,2	50,7	50,3	
93 : 7	55,7	54,1	53,6	53,1	52,1	51,2	50,7	50,3	49,8	
94 : 6	55,7	54,1	53,1	52,6	51,6	50,7	50,3	49,8	48,9	
95 : 5	55,7	53,6	52,6	52,1	51,2	50,3	49,4	48,9	48,5	
96 : 4	—	—	52,1	51,2	50,7	49,8	48,9	47,7	46,9	
97 : 3	—	—	50,7	50,3	49,8	48,9	47,7	46,2	45,1	
98 : 2	—	—	49,9	49,9	48,5	47,3	45,8	43,3	40,0	
99 : 1	—	—	47,7	47,3	46,5	45,1	43,3	41,2	38,1	

den Horizontalspalten das Verhältniss von 95 : 5 am nächsten, am Kreuzungspunkte dieser 2 Spalten findet sich der Factor 51,2 mit Hülfe dessen die letzte Rechnung ausgeführt wird.

IV. Cu : p $\times$ F = (0,290 : 3,256) $\times$ 51,2 = 4,56 Proc. Invertzucker.

Wir rechnen den Invertzucker in Saccharose um, indem wir $^1/_{20}$ der gefundenen Menge abziehen, erhalten demnach ihm entsprechend 4,56 — 0,23 = 4,33 Saccharose, addiren diese Zahl zur Polarisation und berechnen aus den Graden Brix und der Summe in bekannter Weise den Quotienten.

III. **Es ist auf die Anwesenheit von Raffinose Rücksicht zu nehmen.** Falls dem Chemiker aufgegeben ist, die Anwesenheit der Raffinose zu berücksichtigen, wird in folgender Weise verfahren: a. es wird in bekannter Weise die Polarisation des Zuckers bestimmt: b. es wird die Polarisation nach der Inversion bei genau 20° bestimmt. Die Ausführung der Inversion geschieht unter Beachtung der bekannten Vorsichtsmaassregeln nach der oben unter I. und II. bereits beschriebenen Methode. Das halbe Normalgewicht wird im Hundertkubikcentimeterkolben in 75 Kubikcentim. Wasser gelöst und mit 5 Kubikcentim. Salzsäure (von 38,8 HCl-Gehalt) $7^1/_2$ bis 10 Minuten auf 60 bis 70° erwärmt. Nach dem Auffüllen und Klären mit durch Salzsäure ausgewaschener Knochenkohle oder Blutkohle wird die Beobachtung bei 20° ausgeführt. — Zur Berechnung des Resultates dienen folgende beide Formeln:

$$Z\ (\text{Zucker}) = \frac{0{,}5188\ P - J}{0{,}845}\ \text{und R (Raffinose)}$$

= (P — Z) : 1,85, wo P die direkte Polarisation und J diejenige nach der Inversion für das ganze Normalgewicht mit Umkehrung des Vorzeichens bedeutet. — Bezüglich des Invertzuckers wird ebenso verfahren wie bei den gewöhnlichen Syrupen. Hat die Probe, welche in der Anlage A beschrieben ist, ergeben, dass so wenig davon vorhanden ist, dass seine Menge bei der Quotientenberechnung vernachlässigt

werden kann (unter 2 Proc.), so wird derselbe weiter nicht berücksichtigt. Sind 2 Proc. oder mehr davon vorhanden, so muss die Menge desselben quantitativ nach der Methode von Meissl, wie unter II. beschrieben, bestimmt und als Saccharose berechnet werden. Bezüglich der Benutzung der Meissl'schen Tabelle ist hier zu beachten, dass die Raffinose bei Aufsuchung des Berechnungsfactors der Saccharose gleich zu achten ist, demnach für den Meissl'schen Werth Pol. überall die Summe von Zucker und Raffinose einzusetzen ist. — Die Berechnung des Quotienten erfolgt aus den Graden Brix und die Summe des Gehalts an Zucker und Invertzucker, auf Zucker umgerechnet, ohne Berücksichtigung der Raffinose.

Beispiel: Bei der Untersuchung eines Syrups seien gefunden:
85,6° Brix, 76,6 direkte Pol., — 3 Pol. nach der Inversion.

Daraus berechnet sich mittels obiger Formel 50,5 Proc. Zucker und 14,0 Raffinose. Ausserdem seien 2,1 Proc. Zucker als Invertzucker gefunden, demnach beträgt die Summe des Zuckers 52,6 und der Quotient 61,4.

Es wäre denkbar, dass grobe Täuschungen dadurch verursacht würden, dass sehr reine Zuckersyrupe mit wenig Stärkesyrup versetzt würden und die Untersuchung der Syrupe unter Berücksichtigung des Raffinosegehalts beantragt würde. In derartigen Fällen würden durch Anwendung der hier beschriebenen Methode Irrthümer in der Richtung begangen werden, dass viel zu wenig Zucker und ein bedeutender Gehalt an Raffinose je nach der Menge des zugesetzten Stärkezuckers sich berechnen würden, demnach für hochwerthige Zuckersyrupe ein Quotient unter 70 gefunden werden könnte. — Die Anwendung der vorbeschriebenen Untersuchungsmethode der Syrupe unter Berücksichtigung des Raffinosegehalts ist deshalb nur statthaft, wenn kein Stärkezucker zugegen ist. Ist solcher vorhanden, so tritt die unter II. beschriebene, im Allgemeinen für Stärkesyrupe geltende Untersuchungsmethode in Kraft. — Die Prüfung auf Stärkezucker kann hier nicht in der Weise ausgeführt werden, wie unter II. für die Syrupe im Allgemeinen vorgeschrieben, da raffinosehaltige Syrupe eine viel schwächere Linksdrehung nach der Inversion anzunehmen pflegen, als dem fünften Theil der Rechtsdrehung entspricht. Es liegt aber die Rechtsdrehung bez. Linksdrehung nach der Inversion bei solchen Syrupen stets innerhalb bestimmter Grenzen, welche nachstehende einfach und bequem zu benutzende Tabelle (S. 913 u. 914) erkennen lässt. — Liegt daher ein angeblich raffinosehaltiges Produkt vor, so wird die Untersuchung desselben in jedem Fall nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt und der Gehalt an Zucker und Raffinose berechnet. Man vergleicht darauf die beobachteten Polarisationen mit den aus dem gefundenen Zucker- und Raffinosegehalt mittels der Tabelle berechneten. Die beobachtete Rechtsdrehung darf nicht mehr als höchstens 5° höher sein, die Linksdrehung nicht mehr als 5° weiter nach der positiven Seite zu liegen, als sie sich aus der Tabelle berechnen, anderenfalls ist Stärkezucker sicher zugegen, die Raffinoseformel demnach nicht mehr anwendbar und die Untersuchung des Syrups nach dem unter II. für stärkezuckerhaltige Syrupe vorgeschriebenen Verfahren auszuführen.

Tabelle zur Erkennung der Anwendbarkeit der Raffinoseformel bei der Untersuchung von Syrupen.

A. Direkte Polarisation eines Gemenges von Zucker und wasserfreier Raffinose für 26,048 Grm. Substanz zu 100 Kubikcentim.

$$P = Z + 1,85\ R.$$

Z =	R = 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
41 Proc.	42,9	44,7	46,6	48,4	50,3	52,1	54,0	55,8	57,7	59,5	61,4	63,2	65,1	66,9	68,8	70,6	72,5	74,3	76,2	78,0
42 „	43,9	45,7	47,6	49,4	51,3	53,1	55,0	56,8	58,7	60,5	62,4	64,2	66,1	67,9	69,8	71,6	73,5	75,3	77,2	79,0
43 „	44,9	46,7	48,6	50,4	52,3	54,1	56,0	57,8	59,7	61,5	63,4	65,2	67,1	68,9	70,8	72,6	74,5	76,3	78,2	80,0
44 „	45,9	47,7	49,6	51,4	53,3	55,1	57,0	58,8	60,7	62,5	64,4	66,2	68,1	69,9	71,8	73,6	75,5	77,3	79,2	81,0
45 „	46,9	48,7	50,6	52,4	54,3	56,1	58,0	59,8	61,7	63,5	65,4	67,2	69,1	70,9	72,8	74,6	76,5	78,3	80,2	82,0
46 „	47,9	49,7	51,6	53,4	55,3	57,1	59,0	60,8	62,7	64,5	66,4	68,2	70,1	71,9	73,8	75,6	77,5	79,3	81,2	83,0
47 „	48,9	50,7	52,6	54,4	56,3	58,1	60,0	61,8	63,7	65,5	67,4	69,2	71,1	72,9	74,8	76,6	78,5	80,3	82,2	84,0
48 „	49,9	51,7	53,6	55,4	57,3	59,1	61,0	62,8	64,7	66,5	68,4	70,2	72,1	73,9	75,8	77,6	79,5	81,3	83,2	85,0
49 „	50,9	52,7	54,6	56,4	58,3	60,1	62,0	63,8	65,7	67,5	69,4	71,2	73,1	74,9	76,8	78,6	80,5	82,3	84,2	86,0
50 „	51,9	53,7	55,6	57,4	59,3	61,1	63,0	64,8	66,7	68,5	70,4	72,2	74,1	75,9	77,8	79,6	81,5	83,3	85,2	87,0
51 „	52,9	54,7	56,6	58,4	60,3	62,1	64,0	65,8	67,7	69,5	71,4	73,2	75,1	76,9	78,8	80,6	82,5	84,3	86,2	88,0
52 „	53,9	55,7	57,6	59,4	61,3	63,1	65,0	66,8	68,7	70,5	72,4	74,2	76,1	77,9	79,8	81,6	83,5	85,3	87,2	89,0
53 „	54,9	56,7	58,6	60,4	62,3	64,1	66,0	67,8	69,7	71,5	73,4	75,2	77,1	78,9	80,8	82,6	84,5	86,3	88,2	90,0
54 „	55,9	57,7	59,6	61,4	63,3	65,1	67,0	68,8	70,7	72,5	74,4	76,2	78,1	79,9	81,8	83,6	85,5	87,3	89,2	91,0
55 „	56,9	58,7	60,6	62,4	64,3	66,1	68,0	69,8	71,7	73,5	75,4	77,2	79,1	80,9	82,8	84,6	86,5	88,3	90,2	92,0
56 „	57,9	59,7	61,6	63,4	65,3	67,1	69,0	70,8	72,7	74,5	76,4	78,2	80,1	81,9	83,8	85,6	87,5	89,3	91,2	93,0
57 „	58,9	60,7	62,6	64,4	66,3	68,1	70,0	71,8	73,7	75,5	77,4	79,2	81,1	82,9	84,8	86,6	88,5	90,3	92,2	94,0
58 „	59,9	61,7	63,6	65,4	67,3	69,1	71,0	72,8	74,7	76,5	78,4	80,2	82,1	83,9	85,8	87,6	89,5	91,3	93,2	95,0
59 „	60,9	62,7	64,6	66,4	68,3	70,1	72,0	73,8	75,7	77,5	79,4	81,2	83,1	84,9	86,8	88,6	90,5	92,3	94,2	96,0
60 „	61,9	63,7	65,6	67,4	69,3	71,1	73,0	74,8	76,7	78,5	80,4	82,2	84,1	85,9	87,8	89,6	91,5	93,3	95,2	97,0

B. Polarisation eines Gemenges von Rohrzucker und wasserfreier Raffinose nach der Inversion.

(Die Werthe gelten für das ganze Normalgewicht.)

$$J = -0,327\ Z + 0,96\ R.$$

Z =	R =																			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
41 Proc.	−12,4	−11,4	−10,5	−9,5	−8,6	−7,6	−6,6	−5,7	−4,7	−3,8	−2,8	−1,8	−0,9	+0,1	+1,0	+2,0	+2,9	+3,9	+4,8	+5,8
42 „	−12,7	−11,7	−10,8	−9,8	−8,9	−7,9	−6,9	−6,0	−5,0	−4,1	−3,1	−2,1	−1,2	−0,2	+0,7	+1,7	+2,6	+3,6	+4,5	+5,5
43 „	−13,1	−12,1	−11,2	−10,2	−9,3	−8,3	−7,3	−6,4	−5,4	−4,5	−3,5	−2,5	−1,6	−0,6	+0,3	+1,3	+2,2	+3,2	+4,1	+5,1
44 „	−13,4	−12,4	−11,5	−10,5	−9,6	−8,6	−7,6	−6,7	−5,7	−4,8	−3,8	−2,8	−1,9	−0,9	+0,0	+1,0	+1,9	+2,9	+3,8	+4,8
45 „	−13,7	−12,7	−11,8	−10,8	−9,9	−8,9	−7,9	−7,0	−6,0	−5,1	−4,1	−3,1	−2,2	−1,2	−0,3	+0,7	+1,6	+2,6	+3,5	+4,5
46 „	−14,0	−13,0	−12,1	−11,1	−10,2	−9,2	−8,2	−7,3	−6,3	−5,4	−4,4	−3,4	−2,5	−1,5	−0,6	+0,4	+1,3	+2,3	+3,2	+4,2
47 „	−14,4	−13,4	−12,5	−11,5	−10,6	−9,6	−8,6	−7,7	−6,7	−5,8	−4,8	−3,8	−2,9	−1,9	−1,0	+0,0	+0,9	+1,9	+2,8	+3,8
48 „	−14,7	−13,7	−12,8	−11,8	−10,9	−9,9	−8,9	−8,0	−7,0	−6,1	−5,1	−4,1	−3,2	−2,2	−1,3	−0,3	+0,6	+1,6	+2,5	+3,5
49 „	−15,0	−14,0	−13,1	−12,1	−11,2	−10,2	−9,2	−8,3	−7,3	−6,4	−5,4	−4,4	−3,5	−2,5	−1,6	−0,6	+0,3	+1,3	+2,2	+3,2
50 „	−15,3	−14,3	−13,4	−12,4	−11,5	−10,5	−9,5	−8,6	−7,6	−6,7	−5,7	−4,7	−3,8	−2,8	−1,9	−0,9	+0,0	+1,0	+1,9	+2,9
51 „	−15,7	−14,7	−13,8	−12,8	−11,9	−10,9	−9,9	−9,0	−8,0	−7,1	−6,1	−5,1	−4,2	−3,2	−2,3	−1,3	−0,4	+0,6	+1,5	+2,5
52 „	−16,0	−15,0	−14,1	−13,1	−12,2	−11,2	−10,2	−9,3	−8,3	−7,4	−6,4	−5,4	−4,5	−3,5	−2,6	−1,6	−0,7	+0,3	+1,2	+2,2
53 „	−16,3	−15,3	−14,4	−13,4	−12,5	−11,5	−10,5	−9,6	−8,6	−7,7	−6,7	−5,7	−4,8	−3,8	−2,9	−1,9	−1,0	+0,0	+0,9	+1,9
54 „	−16,6	−15,6	−14,7	−13,7	−12,8	−11,8	−10,8	−9,9	−8,9	−8,0	−7,0	−6,0	−5,1	−4,1	−3,2	−2,2	−1,3	−0,3	+0,6	+1,6
55 „	−17,0	−16,0	−15,1	−14,1	−13,2	−12,2	−11,2	−10,3	−9,3	−8,4	−7,4	−6,4	−5,5	−4,5	−3,6	−2,6	−1,7	−0,7	+0,2	+1,2
56 „	−17,3	−16,3	−15,4	−14,4	−13,5	−12,5	−11,5	−10,6	−9,6	−8,7	−7,7	−6,7	−5,8	−4,8	−3,9	−2,9	−2,0	−1,0	−0,1	+0,9
57 „	−17,6	−16,6	−15,7	−14,7	−13,8	−12,8	−11,8	−10,9	−9,9	−9,0	−8,0	−7,0	−6,1	−5,1	−4,2	−3,2	−2,3	−1,3	−0,4	+0,6
58 „	−17,9	−16,9	−16,0	−15,0	−14,1	−13,1	−12,1	−11,2	−10,2	−9,3	−8,3	−7,3	−6,4	−5,4	−4,5	−3,5	−2,6	−1,6	−0,7	+0,3
59 „	−18,3	−17,3	−16,4	−15,4	−14,5	−13,5	−12,5	−11,6	−10,6	−9,7	−8,7	−7,7	−6,8	−5,8	−4,9	−3,9	−3,0	−2,0	−1,1	−0,1
60 „	−18,6	−17,6	−16,7	−15,7	−14,8	−13,8	−12,8	−11,9	−10,9	−10,0	−9,0	−8,0	−7,1	−6,1	−5,2	−4,2	−3,3	−2,3	−1,4	−0,4

IV. Untersuchung fester Zucker auf Raffinose. Die Untersuchungsmethode für raffinosehaltige Syrupe ist ohne Weiteres auch auf feste Zucker anwendbar. Man bestimmt bei denselben die direkte Polarisation in üblicher Weise, diejenige nach der Inversion mittels des halben Normalgewichts genau wie für die Syrupe unter IIIb angegeben und berechnet den Zucker- und Raffinosegehalt mit Hülfe der beiden unter III. angegebenen Formeln. Zahlreiche Versuche haben ergeben, dass diese Methode zuverlässige Resultate gibt. So wurden in einem Gemenge von Zucker und Raffinose mittels der Methode gefunden

gemischt		wiedergefunden mittels der Methode	
Zucker Proc.	Raffinose Proc.	Zucker Proc.	Raffinose Proc.
97	3	97,02	2,98
91	9	90,99	8,95
85	15	85,06	14,97

Wenn demnach nicht zu zweifeln ist, dass die Methode als eine scharfe bezeichnet werden kann, so wird doch angesichts der Neuheit derselben die Grenze für Versuchsfehler zunächst ziemlich weit gezogen werden müssen. Diese Grenze wird deshalb auf 0,6 Abweichung des Zuckergehalts, wie er sich nach der Raffinoseformel berechnet, gegenüber dem direkt mittels Polarisation gefundenen festgesetzt. Beträgt also z. B. die Polarisation eines Zuckers 92,6, und berechnet sich nach der Raffinoseformel 92 Proc. Zucker, so wird noch anzunehmen sein, dass die Abweichung des Ergebnisses auf Versuchsfehler zurückzuführen ist; es ist deshalb in einem derartigen Falle anzugeben, dass Raffinose nicht vorhanden sei, und der Zuckergehalt gleich der direkten Polarisation zu setzen. — Ist dagegen mittels der Raffinoseformel ein Gehalt von nur 91,9 Proc. Zucker gefunden, gegenüber 92,6 Polarisation, so ist an dem Vorhandensein von Raffinose zwar kaum zu zweifeln; um indess auch Irrthümer zu verhüten, welche aus noch grösseren Versuchsfehlern hervorgehen könnten als 0,6, ist bei einem Minderbefunde bis 1 Proc. Zucker gegenüber der Polarisation nach einem sogleich zu beschreibenden Verfahren eine Controlbestimmung auszuführen, von deren Ausfall abhängig gemacht wird, ob das Vorhandensein von Raffinose anzunehmen ist oder nicht. — Da der Raffinosegehalt des hochprocentigen Zucker, soweit ein solcher bis jetzt überhaupt beachtet wurde, mehr betragen hat als der obigen Grenze von 0,6 Proc. entspricht, so wird die Anwendbarkeit der Methode auf derartige Zucker dadurch, dass die Fehlergrenze so weit hat gezogen werden müssen, nicht beeinträchtigt werden. Mengen von Raffinose, welche einer Abweichung des Zuckergehalts nach der Raffinoseformel als 0,6 gegenüber der Polarisation entsprechen, lassen sich auch nach einer anderen bekannten Methode nicht bestimmen, so dass sie zur Zeit überhaupt nicht berücksichtigt werden können. Die von Scheibler angegebene Methode, unter Gleichsetzung des Aschen- und organischen Nichtzuckergehaltes den Minimalgehalt an Raffinose zu berechnen, wird

58*

so geringe Mengen Raffinose mit Zuverlässigkeit gleichfalls nicht mehr erkennen lassen, weil letztere durch den unbekannten Ueberschuss der organischen Substanz gegenüber dem Aschengehalt verdeckt werden wird. — Diese rechnerische Methode ist aber sehr geeignet, in vielen Fällen, wo mittels der Raffinoseformel nach der Inversionsmethode verhältnissmässig geringe Abweichungen von der Polarisation gefunden werden, also vielleicht weniger als 1 Proc. Zucker entsprechend, eine Controle dafür zu liefern, dass wirklich Raffinose vorhanden ist und nicht doch noch Versuchsfehler vorliegen. Zu diesem Behuf wird Polarisation, Wasser, Asche (Salze) des Zuckers bestimmt, der organische Nichtzucker wird gleich den Salzen gesetzt und die Summe von Polarisation, Wasser, Asche und dem auf diese Weise berechneten Nichtzucker genommen. Diese Summe beträgt in allen denjenigen Fällen, wo Raffinose in bestimmbaren Mengen zugegen ist, über 100. Beträgt sie unter 100, so ist anzunehmen, dass der Zucker frei von Raffinose ist. Ist sie grösser als 100, so wird der Zuckergehalt an Raffinose wie folgt berechnet:

Der Procentgehalt an Wasser plus der doppelten Asche wird von 100 abgezogen. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Zucker plus wasserfreier Raffinose. Setzen wir die dafür erhaltene Zahl = a, bezeichnen mit p die gefundene Polarisation, mit x den vorhandenen Zucker, mit y die vorhandene Raffinose, so ist

$$x + 1{,}85\,y = p,$$
$$x + y = a,$$
$$x\ (\text{Zuckergehalt}) = (1{,}85\,a - p) : 0{,}85$$
$$y\ (\text{Raffinosegehalt}) = a - (1{,}85\,a - p) : 0{,}85.$$

Die Grenze für die Versuchsfehler ist hier auf 0,3 festzusetzen, d. h. die Summe von Polarisation, doppelter Asche und Wasser muss mehr als 100,3 betragen, wenn die Methode angewendet werden soll; anderenfalls ist in Anbetracht dessen, dass bei der Polarisation Beobachtungsfehler bis zu 0,2 sehr wohl vorkommen können, das Resultat für den praktischen Gebrauch zu unsicher.

Folgendes Beispiel ist absichtlich so gewählt, dass daran gezeigt werden kann, dass sich Abweichungen von 0,6 Proc. Zucker von der Polarisation bei obiger Fehlergrenze mit der Methode nicht mehr bestimmen lassen.

Ein Zucker gäbe 99,7 Polarisation, 0,4 Wasser und 0,1 Asche, dann ist die Summe sämmtlicher Bestandtheile

$$\begin{aligned} &= 99{,}7 \\ &+ \ \ 0{,}4 \\ + 2 \times 0{,}1 &= \ \ 0{,}2 \quad (\text{organ. Nichtzucker} + \text{Asche}) \\ \hline &\ \ 100{,}3 \\ a \text{ ist} &= 100{,}0 \\ &- \ \ 0{,}4 \qquad\qquad p = 99{,}7 \\ &- \ \ 0{,}2 \\ \hline a &= \ \ 99{,}4 \end{aligned}$$

folglich x (Zucker) = 99,05, welche Zahl zu 99,1 abgerundet wird, y (Raffinose) = 0,3.

Man sieht, dass 0,3 Ueberpolarisation, welche sich nach der Rechnungsmethode ergeben, und welche hier als Fehlergrenze festgesetzt werden mussten, gerade derselben Abweichung von Polarisation und wahrem Zuckergehalt entsprechen, welche für die Inversionsmethode mit Raffinoseformel als Fehlergrenze festgesetzt worden ist. Ist mittels letzterer Methode ein Mindergehalt an Zucker von 1 Proc. oder mehr gegenüber der Polarisation gefunden, so tritt die Controluntersuchung

nach der Rechnungsmethode überhaupt nicht ein, bez. wird auch bei negativem Befunde der letzteren das Resultat der Raffinoseformel als endgültig angegeben. Hat man zur Controle die Rechnungsmethode bei einem Zucker mit geringeren Abweichungen als 1 Proc. Zucker von der Polarisation mit negativem Erfolg angewendet, so ist anzugeben, dass Raffinose nicht nachweisbar sei. Lässt bei einem solchen Zucker die Rechnungsmethode die Anwesenheit von Raffinose dagegen zweifelhaft erscheinen, indem die wie oben berechnete Summe aller Bestandtheile zwischen 100 und 100,3 liegt, oder hat sie mit Sicherheit die Anwesenheit von Raffinose ergeben, so ist nicht das Resultat der Rechnungsmethode, welches nur einen Annäherungswerth gibt, sondern in allen Fällen dasjenige der Inversionsmethode mit Benutzung der Raffinoseformel in das Attest einzunehmen, sofern die Abweichung des mit letzterer gefundenen Zuckers von der Polarisation mehr als 0,6 Proc. beträgt. Beträgt diese Abweichung 0,6 Proc. oder weniger, so ist anzugeben, dass Raffinose nicht nachweisbar sei. Bezüglich der Berechnung gilt die Regel, dass Hundertstel Zucker nach oben abzurunden sind; statt 97,01 Zucker ist also 97,1 in das Attest einzusetzen.

Anlage C. Anleitung zur Ausführung der Polarisation. Zur Ausführung der Polarisation bedient man sich entweder eines Ventzke-Soleil'schen Farbenapparates oder des Halbschattenapparates von Schmidt u. Haensch[1]).

Die polaristrobometrisch-chemische Analyse bespricht eingehend H. Landolt[2]). Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens circularpolarisirender Substanzen, welche in der Flüssigkeit gelöst sind, kommen bekanntlich folgende Grössen in Betracht:

- α der für einen bestimmten Lichtstahl (gewöhnlich D) und bei einer bestimmten Temperatur (meist 20°) beobachtete Drehungswinkel der Lösung. (In Kreisgraden und Decimalen derselben ausgedrückt.)
- l die Länge der angewandten Röhre. (In Decimetern.)
- d das specifische Gewicht der Lösung. (Meist bestimmt bei der Temperatur 20° und bezogen auf Wasser von 4°.)
- p der Procentgehalt d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gew.-Th. Lösung.
- q der Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel.
- $c = pd$ die Concentration d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 Kubikcentim. Lösung.

Die aus diesen Beobachtungen berechnete sogenannte specifische Drehung:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,c} = \frac{100\,\alpha}{l\,p\,d} \qquad (1)$$

gibt den Drehungswinkel an, welchen eine 1 Decim. lange Schicht der Lösung erzeugen würde, wenn in 1 Kubikcentim. derselben 1 Grm. wirksame Substanz enthalten wäre. Der betreffende Werth ändert sich aber nicht nur mit der Wellenlänge des Lichtstrahles und der Temperatur,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 517 u. 619.
2) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. Dec. 1887. Sonderabdr.

sondern er hängt in der Regel auch ab von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, sowie dem Procentgehalt p bez. der Concentration c. Zur Angabe der Grösse [α] gehört daher stets Auskunft über diese vier Punkte. — Die Zu- oder Abnahme, welche die specifische Drehung fast aller circularpolarisirender Stoffe bei wechselnder Zusammensetzung der Lösungen zeigt und die von einer Veränderung der activen Molecüle durch die Flüssigkeit herrühren muss, kann dargestellt werden als abhängig von:

1. dem Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel durch:
$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 \quad (2)$$
2. dem Procentgehalt an activer Substanz durch:
$$[\alpha] = a + bp + cp^2 \quad (3)$$
3. der Concentration durch:
$$[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c + \mathfrak{C}c^2 \quad (4)$$

wobei in vielen Fällen das dritte Glied dieser Formeln wegfällt.

Sollen die aus der Untersuchung einer Anzahl Lösungen bestimmten Constanten der Gleichungen (2) oder (3) gegenseitig umgerechnet werden, so hat man:

$$\begin{aligned} a &= A + 100\,B + 10000\,C \\ b &= -B - 200\,C \\ c &= C \\ A &= a + 100\,b + 10000\,c \\ B &= -b - 200\,c \\ C &= c \end{aligned} \quad (5)$$

Formel (3) kann auch für Concentrationen und Formel (4) für Procentgehalte benutzt werden, wenn man das specifische Gewicht der Lösung kennt und $p = c:d$ bez. $c = pd$ setzt. Sind ferner für eine active Substanz, deren Moleculargewicht M ist, durch Versuche die Constanten der Gleichung:
$$[\alpha] = a + bp + cp^2$$
bestimmt worden, und es handelt sich darum, diese letztere so umzurechnen, dass sie für ein Derivat gelten, welchem das Moleculargewicht M_1 zukommt und dessen Formel sein soll:
$$[\alpha]_1 = a_1 + b_1 p + c_1 p^2,$$
so müssen sämmtliche Grössen der ersten Gleichung mit dem Verhältniss $M:M_1$ multiplicirt werden, woraus für die neuen Constanten folgt:
$$a_1 = a\,(M:M_1) \quad b_1 = b\,(M:M_1)^2 \quad c_1 = c\,(M:M_1)^3 \quad (6)$$

Schliesslich ist in Betreff der häufig vorgenommenen Uebertragung von Ventzke'schen Saccharimetergraden in Drehungswinkel bezogen auf den Strahl D noch Folgendes zu bemerken: Es wird hierzu für alle activen Stoffe gewöhnlich das Verhältniss: 1° Ventzke (weisses Licht) = 0,3455 Kreisgrade (Natriumlicht) benutzt, welches Verf. früher aus der von Schmitz (Ber. 1877. 1414) gegebenen Formel:
$$[\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}008415 . c$$
abgeleitet hatte. Durch direkte Vergleichung eines Quarzkeil-Compensation besitzenden Halbschatten-Saccharimeters von Schmidt u. Haensch mit zwei Halbschatten-Polaristrobometern nach Laurent'schem und

Lippich'schem System hat sich jedoch ergeben, dass erstens der betreffende Werth für Zuckerlösungen etwas höher liegt und zweitens verschiedene active Substanzen merkbar abweichende Zahlen geben. Die letztere Erscheinung wird offenbar durch die ungleiche Rotationsdispersion der Stoffe bedingt, welche bei der Aufhebung der Drehung des weissen Lichtes durch die Quarzkeile in's Spiel kommt. So ergaben eine Reihe theils von Rathgen, theils vom Verf. mit Lösungen verschiedenen Gehaltes angestellter Versuche die Zahlen:

1 Theilstrich Ventzke. (Gaslampe) =	Kreisgrade (Na-Flamme)
Rohrzucker	0,3465 ± 0,0005
Milchzucker	0,3452 ± 0,0002
Traubenzucker	0,3448 ± 0,0008
Invertzucker	0,3432 ± 0,0007
Cholesterin (in Chloroform) . .	0,3416 ± 0,0012
Terpentinöl	0,3494 ± 0,0009

Es zeigt sich also, dass jede Substanz eines besonderen Umrechnungsfactors bedarf, welcher erst durch Versuche bestimmt werden muss; ausserdem ändern sich die Zahlen auch noch mit der Concentration in geringem Grade. Man wird daher besser thun, die Apparate mit Quarzkeil-Compensation und Beleuchtung mit weissem Licht überhaupt nicht zur Bestimmung von specifischen Drehungen $[\alpha]_D$ zu verwenden, sondern dafür stets die eigentlichen Polaristrobometer zu gebrauchen. — Bezüglich der Concentration ist in manchen Fällen nicht ausser Acht zu lassen, dass dieselbe einen etwas verschiedenen Werth annimmt, je nachdem man als Volumeinheit wahre Kubikcentimeter oder sogenannte Mohr'sche benutzt. Zur Ermittelung der specifischen Drehung activer Stoffe, d. h. bei wissenschaftlichen Untersuchungen, sind meist die ersteren zu Grunde gelegt und somit z. B. 100-Kubikcentim.-Kölbchen angewandt worden, deren Marke durch Einwiegen von 99,72 Grm. Wasser von 20° festgestellt war; man hat ferner die Lösungen bei dieser Temperatur abgemessen, sowie auch die spec. Gewichte bei 20° bezogen auf Wasser von 4° bestimmt. In der Saccharimetrie haben dagegen 100-Kubikcentim.-Kölbchen Anwendung gefunden, welche nach dem Vorschlage von Mohr durch Einwiegen von 100 Grm. Wasser von 17,5° geaicht sind, und dieses Volum wird auch bei Herstellung der Normallösung mit 26,048 Grm. Zucker benutzt, deren Ablenkung an der Ventzke'schen Scale 100° betragen soll. Will man die Concentration einer Lösung, welche mit Mohr'schen Kölbchen und bei 17,5° dargestellt wurde, umrechnen in diejenige, welche auf wahre Kubikcentimeter und die Temperatur 20° sich bezieht, so muss die erstere durch 0,9977 dividirt werden. Umgekehrt würden die mit Mohr'schen Concentrationen (oder mit $p\,d_{17,5}^{17,5}$) berechneten specifischen Drehungen mit jenem Factor zu multipliciren sein, wenn man die andere Volumeinheit zu Grunde legen will. — Von den verschiedenen Zusammensetzungen, welche die circularpolarisirenden Lösungen besitzen können, sollen folgende betrachtet werden, und zwar unter Prüfung der Frage, wie weit es

möglich ist, aus dem beobachteten Drehungswinkel den Gehalt an activer Substanz abzuleiten.

1. Lösungen, welche bloss aus einem activen Stoffe und einer inactiven Flüssigkeit bestehen. Die Verhältnisse gestalten sich hier auf zweierlei Art, je nachdem die specifische Drehung der Substanz von der Concentration nur in geringem oder anderseits in starkem Grade abhängig ist. — A. Hat die Bestimmung der specifischen Drehung eines Stoffes ergeben, dass dieselbe constant bleibt, d. h. die Drehungswinkel sich genau proportional den Concentrationen verhalten, so wird der Gehalt (c oder p) einer unbekannten Lösung zufolge Gleichung (1) einfach gefunden werden aus:

$$c = \frac{100\,\alpha}{[\alpha]\,l} \qquad p = \frac{100\,\alpha}{[\alpha]\,ld} \qquad (7)$$

Diese Formel kann aber auch bei den Stoffen Anwendung finden, deren specifische Drehung keine erhebliche Veränderlichkeit zeigt, indem für viele Zwecke hinreichend genaue Resultate erhalten werden, wenn man für $[\alpha]$ einen mittleren Werth einsetzt. So lässt sich die obige Berechnungsweise bei den folgenden Stoffen anwenden:

1. Rohrzucker. Die altbekannte Bestimmungsart mittels der Polarisationsapparate, speciell der optischen Saccharimeter, gründet sich auf die Annahme der vollständigen Proportionalität zwischen Drehung und Concentration. Wie aber die Untersuchungen von Schmitz und Tollens dargethan haben, nehmen die Werthe von $[\alpha]$ mit steigendem Gehalt der Lösungen etwas ab, und zwar lässt sich die Verminderung durch die bis c = 30 geltenden Formeln:

$$[\alpha]_D^{20^0} = 66{,}67 - 0{,}0095\,.\,c \quad (\text{Wahre cc } d_4^{20})$$
$$[\alpha]_D^{20} = 66{,}82 - 0{,}0096\,.\,c \quad (\text{Mohr. cc } d_{17{,}5}^{17{,}5})$$

darstellen. Aus denselben folgt folgt:

	für c =	5	10	15	20	25	30
(Wahre cc)	$[\alpha]$ =	66,62	66,58	66,53	66,48	66,43	66,38
(Mohr. cc)	$[\alpha]$ =	66,78	66,73	66,68	66,63	66,58	66,54.

Nimmt man eine Mittelzahl und zwar:

$$[\alpha]_D^{20} = 66{,}5 \text{ für w. cc,} \qquad [\alpha]_D^{20} = 66{,}65 \text{ für M. cc,}$$

so erhält man aus dem beobachteten Drehungswinkel die Concentration durch:

$$c = 1{,}5038\,\frac{\alpha}{l} \text{ für w. cc,} \qquad c = 1{,}5004\,\frac{\alpha}{l} \text{ für M. cc,}$$

welche Formeln bei den extremen Zuckergehalten 5 und 30 die Abweichungen + 0,01 bez. — 0,05 vom wahren Werthe liefern.

Will man die Veränderung der specifischen Drehung in Rücksicht ziehen und also noch genauer rechnen, so lässt sich hierzu der von Schmitz gegebene Ausdruck:

$$c = 0{,}75063\,\alpha + 0{,}0000766\,\alpha^2 \text{ (w. cc)}$$

anwenden, in welchem α der für eine Schicht von 2 Decim. beobachtete Drehungswinkel bedeutet.

2. Milchzucker. Die specifische Drehung wässeriger Lösungen desselben hat Schmöger (J. 1880. 610) bis zu dem Procentge-

halte 36 (c = 41,5) vollständig constant gefunden, und er gibt für das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ den Werth:

$$[\alpha]_D^{20} = 52,53^0 \text{ (w. cc } d_4^{20}).$$

Durch Temperaturerhöhung vermindert sich die Drehung, und zwar nimmt in der Nähe von 20° der obige Werth für je 1° um 0,075 zu oder ab. Krystallisirter Milchzucker zeigt unmittelbar nach der Auflösung Birotation, welche durch Erwärmen rasch in die constante Drehung übergeführt werden kann. Löst man aber bei 100° entwässerten Zucker in kaltem Wasser, so zeigt die Flüssigkeit anfangs eine niedrigere Drehung als die normale, und geht bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden, beim Erhitzen sofort in diese über.

3. Maltose. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rechtsdrehend. Meissl (J. pr. Chem. 25. 114) gibt die Abhängigkeit der specifischen Drehung vom Procentgehalt wässeriger Lösungen und deren Temperatur die Formel:

$$[\alpha]_D^t = 140,375 - 0,01837 \cdot p - 0,095\, t \text{ (w. cc } d_4^{17,5}),$$

welche für p = 5 bis 35 und t = 15 bis 35° gilt. Hieraus folgt, wenn t = 20° genommen wird:

für p =	5	10	15	20	25	30	35
$[\alpha]$ =	138,38	138,29	138,20	138,11	138,02	137,92	137,83.

In Folge der verhältnissmässig geringen Aenderung dieser Zahlen liefert ein Mittelwerth, z. B.

$$[\alpha]_D^{17,5} = 138,3 \text{ oder } [\alpha]_D^{20} = 138,1$$

bei Einsetzung in Formel (7) Resultate, deren Fehler selbst bei p = 30 noch innerhalb der hundertstel Procente bleibt.

4. Raffinose (Melitose). $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. Rechtsdrehend. Für die specifische Drehung wässeriger Lösungen fanden: a) Scheibler (J. 1885. 738) mittels des Quarzkeil-Saccharimeters $[\alpha]_D^{17,5} = 103,9$ bis 104,0 für c = 5 bis 16. b) Tollens mittels Halbschattenapparat und Natriumlicht $[\alpha]_D^{20} = 104,44$ und 104,0 für c = 10. c) Rieschbiet und Tollens (J. 1885. 736) $[\alpha]_D^{20} = 102,41$; 103,17; 104,39; 104,9 für c = 10. d) von Lippmann (Z. Zucker. 1886. 133) $[\alpha]_D = 104,96$ für p = 2,67. e) Endlich berechnet Tollens (Lieb. Ann. 232 S. 170) aus Angaben von Loiseau $[\alpha]_D = 105,7$ und von Ritthausen $[\alpha]_D = 104,0$. Aus allen diesen Analysen geht hervor, dass die specifische Drehung jedenfalls sehr wenig von der Concentration abhängig ist und für dieselbe im Mittel gesetzt werden kann:

$$[\alpha]_D^{20} = 104,5.$$

In 75proc. Alkohol gelöst zeigt nach Scheibler die Raffinose gleiche Drehung wie in Wasser.

5. Dextrose. Für die Veränderlichkeit der specifischen Drehung des Dextroseanhydrids mit dem Procentgehalt der Lösungen ist von Tollens die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 52,50 + 0,0188 \cdot p + 0,00052 \cdot p^2 \text{ (w. cc } d_4^{20})$$

gegeben worden, woraus folgt für:

p =	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]$ =	52,61	52,74	52,90	53,08	53,29	53,53.

Bei Lösungen bis zu 20 Grm. in 100 Kubikcentim. kann constant

$$[\alpha]_D^{20} = 53,0$$

gesetzt werden. Für grössere Concentrationen liefert eine von Landolt neu berechnete Formel:

$$p = 0,948 \,.\, \alpha - 0,0032 \,.\, \alpha^2$$

in welcher α den Drehungswinkel für 2 Decim. Rohrlänge bezeichnet, genauere Resultate.

6. Lävulose. Die Linksdrehung wässeriger Lösungen vermehrt sich bei Zunahme der Concentration und ferner wird sie mit steigender Temperatur kleiner. Die einzig zuverlässigen Versuche sind die von Herzfeld (J. 1884. 867; 1886. 693) und Winter angestellten, zu welchen krystallisirte aus Inulin gewonnene Lävulose gedient hatte. Aus denselben folgt, dass die Abhängigkeit der specifischen Drehung von dem Procentgehalte bei der Temperatur 20° durch

$$[\alpha]_D^{20} = -69,53 - 0,0935 \,.\, p \text{ (w. cc } d_4^{20})$$

ausgedrückt werden kann, wonach man hat:

für p =	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]_D^{20}$ =	— 70,00	— 70,47	— 70,93	— 71,40	— 71,87	— 72,34.

Ueber den Einfluss der Wärme auf das Drehungsvermögen der Lävuloselösungen liegen Versuche von Herzfeld (J. 1884. 867) vor, nach welchen zwischen 20° und 40° für eine Temperaturzunahme von 1° die Werthe von $[\alpha]_D^{20}$ sich um je 0,5 verkleinern, und zwar gilt diese Zahl ziemlich gleichmässig für alle Procentgehalte zwischen 10 und 40.

Nach Winter (J. 1886. 693) besitzt die Lävulose gelöst in absolutem Alkohol eine viel niedrigere specifische Drehung, nämlich

$$[\alpha]_D^{20} = -47,0 \text{ für } p = 7,78.$$

7. Invertzucker. Die specifische Drehung des aus Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säuren dargestellten Invertzuckers zeigt eine grosse Veränderlichkeit, und zwar ist dieselbe beeinflusst durch: a) Die Concentration. Hierüber hat Gubbe (J. 1885. 745) Versuche mit Flüssigkeiten angestellt, welche durch mehrstündiges Erhitzen von Rohrzuckerlösungen mit Oxalsäure auf 60° erhalten worden waren, und die auf je 100 Th. Invertzucker 1 Th. jener Säure enthielten. Bei der Temperatur 20° wurde für die Abhängigkeit vom Procentgehalt an Wasser gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = -23,305 + 0,01648 \,.\, q + 0,000221 \,.\, q^2 \text{ (w. cc } d_4^{20}),$$

welche Formel bezogen auf p übergeht in:

$$[\alpha]_D^{20} = -19,447 - 0,06068 \,.\, p + 0,000221 \,.\, p^2.$$

Dieser Ausdruck gilt bis p = 68 Proc. Für schwächere Lösungen hat Gubbe mit Zugrundelegung der Concentration c die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -19,657 - 0,0361 \,.\, c \text{ (w. cc } d_4^{20})$$

aufgestellt, deren Gültigkeit bis c = 35 geht. Nach derselben ist:

für c =	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]_D^{20}$ =	— 19,84	— 20,02	— 20,20	— 20,38	— 20,56	— 20,74.

b) Die Temperatur. Die specifische Drehung nimmt mit steigender Temperatur stark ab, und zwar nach Tuchschmid zwischen 5 und 35° für je 1° um 0,32, wenn c = 17,21. Gubbe gibt die genaueren Ausdrücke:

für t = 0° bis 30° $[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0,3041\,(t-20) + 0,00165\,(t-20)^2$,
für t = 20 bis 100° $[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0,3246\,(t-20) + 0,00021\,(t-20)^2$.

c) Die Art sowie die Menge der zur Inversion angewandten und noch in der Flüssigkeit befindlichen Säure. Wie Gubbe fand, ändert die Oxalsäure die specifische Drehung nicht, wohl aber bringen Salzsäure und Schwefelsäure eine Erhöhung derselben hervor. Diese letztere beträgt bei 9proc. Invertzuckerlösungen für je 1 Grm. darin befindlicher Salzsäure 0,362, für 1 Grm. Schwefelsäure 0,170. (Geltend bis zu 3 Grm. HCl und 5 Grm. H_2SO_4.) Diese Werthe scheinen sich aber bei höheren Concentrationen sehr zu vermindern, jedoch liegen genaue Versuche hierüber nicht vor. — d) Von der Dauer und Höhe der Erhitzung während der Inversion. Bei dem bekannten Clerget'schen Verfahren werden die Rohrzuckerlösungen mit 5 Vol.-Proc. concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,188 = 38 Proc. HCl) 15 Minuten lang auf 67 bis 70° erwärmt und dann rasch abgekühlt. Erhitzt man länger oder höher, so vermindert sich die Drehung in Folge beginnender Zersetzung. — e) Ferner erleidet der Invertzucker eine Veränderung des Drehungsvermögens, wenn reine stärkefreie Lösungen im Vacuum bis zur Syrupdicke abgedampft werden, und zwar zufolge theilweiser Bildung von Entwässerungsprodukten (rechtsdrehendem Lävulosan?). Nach dem Wiederauflösen kann sich Rechtsdrehung zeigen oder eine viel schwächere Linksdrehung als die normale. Die letztere wird aber hervorgerufen durch Zusatz von Salzsäure und mehrstündiges Stehenlassen in der Kälte oder kurzes Erwärmen auf 67 bis 70°. g) Endlich ist daran zu erinnern, dass bekanntlich die Invertzuckerlösungen durch Zusatz anderer Stoffe, wie Alkohol, Bleiessig oder Kalk eine sehr bedeutende Verminderung ihres Drehungsvermögens und sogar Ueberführung in Rechtsdrehung erfahren. (Vgl. J. 1887. 877, 929 u. 939.)

8. Galactose (Lactose). Rechtsdrehend. Für die Abhängigkeit der specifischen Drehung wässeriger Lösungen von deren Procentgehalt und Temperatur hat Meissl (J. pr. Chem. 22. 97) gefunden:

$$[\alpha]_D^t = 83,883 + 0,0785\,.\,p - 0,209\,t \text{ (w. cc } d_4^{17,5}\text{)},$$

welcher Ausdruck für p = 5 bis 35, und t = 10° bis 30° gilt.

Rindell (N. Z. f. Rübenz. 4 S. 170) gibt die Formel:

$$[\alpha]_D^t = 83,037 + 0,199\,.\,p - (0,276 - 0,0025\,.\,p)\,t \text{ (M. cc?)},$$

geltend für p = 11 bis 20 und t = 4° bis 40°. Aus derselben folgt z. B. für p = 15 und t = 20 der Werth 81,25, während die Formel von Meissl 80,88 oder bezogen auf Mohr'sche cc 81,07 gibt. — Frisch gelöste Galactose zeigt Birotation, welche bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 6 Stunden in die normale Drehung übergeht. — Landolt bespricht dann die polarimetrische Bestimmung von Chinin

und anderen Stoffen [1]) und darauf die Lösungen zweier activer Stoffe.

A. Es soll eine feste nur aus zwei activen Bestandtheilen zusammengesetzte Substanz vorliegen. Man wägt von derselben g Gramme ab, löst zu 100 Kubikcentim., bestimmt in einer Röhre von l Decim. Länge den Drehungswinkel α, und berechnet hieraus die specifische Drehung $[\alpha] = (100\,\alpha):(l.g)$. Enthält das Gemenge x Procente des einen Bestandtheils, dessen specifische Drehung $[\alpha]_x$ sein soll und $y = 100 - x$ Procente des anderen Bestandtheils mit der specifischen Drehung $[\alpha]_y$, so ist:

$$[\alpha]_x . x + [\alpha]_y(100 - x) = 100[\alpha],$$

woraus folgt:

$$x = 100 \frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y} \text{ und } y = 100 - x = 100 \frac{[\alpha]_x - [\alpha]}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}$$

Als Beispiel folgen einige Mischungen von Rohrzucker und Raffinose, für welche Creydt (vgl. S. 942) folgende Ablenkungen am Ventzke'schen Saccharimeter und daraus durch Multiplication mit 0,3465 berechnete Drehungswinkel α_D gefunden hat:

	In 100 Kubikcentim. gelöst 20 Grm. einer Mischung von		Beobachtete Ablenkung für die Rohrlänge $l = 2$ Decim.		Specifische Drehung der Mischung
	Rohrzucker	Raffinose	Ventzke'sche Grade	Kreisgrade α_D	$[\alpha]$
I.	16 Grm.	4 Grm.	+ 85,45	+ 29,608	+ 74,02
II.	17 „	3 „	83,45	28,915	72,29
III.	18 „	2 „	81,13	28,112	70,28
IV.	19 „	1 „	79,00	27,374	68,43

Nimmt man folgende specifische Drehungen als constant an:

Rohrzucker $[\alpha]_D = + 66{,}5 = [\alpha]_x$
Raffinose $[\alpha]_D = + 104{,}5 = [\alpha]_y$

so ergibt sich für den Procentgehalt an Rohrzucker in:

Mischung	I	II	III	IV
	80,21	84,76	90,05	94,92 Proc.
statt:	80	85	90	95 „
Diff.:	+ 0,21	— 0,24	+ 0,05	— 0,08.

Wollte man die Rechnung mit Ventzke'schen Graden durchführen, so müssten die angegebenen specifischen Drehungen für Rohrzucker und Raffinose durch 0,3465 dividirt werden. — Wenn die specifischen Drehungen der betreffenden Stoffe sich nicht als constant ansehen lassen, aber ihre Aenderung durch die Formel $[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c$ bekannt ist, so berechnet man aus dieser Werthe, welche den auftretenden

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 115.

Concentrationen möglichst nahe liegen, und setzt dieselben dann in Gleichung (11) ein. (Vgl. Lieb. Ann. 182 S. 148.)

B. Das Gesammtgewicht der beiden activen Verbindungen soll nicht bekannt sein, und man hat entweder die Anzahl Gramme derselben in 100 Kubikcentim. Lösung, oder ihre Procentmengen in einer festen Substanz, welche noch andere Bestandtheile (Wasser) enthält, zu ermitteln. Die optische Analyse lässt sich unter diesen Verhältnissen oft so ausführen, dass man zunächst den Ablenkungswinkel der ursprünglichen Lösung bestimmt, sodann durch Einwirkung von Reagentien eine chemische Umwandlung des einen oder auch beider Bestandtheile in neue active Substanzen bewirkt, und hierauf nochmals das Drehungsvermögen der Flüssigkeit ermittelt. Dieses Verfahren ist zuerst von Clerget zur Analyse der Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker angewandt und mit dem Namen Inversionsmethode bezeichnet worden. a) Bei der chemischen Reaction geht blos einer der beiden Stoffe in eine neue active Verbindung über, der andere bleibt unverändert. Bezeichnen

c_1 und $c_{,,}$ die zu suchenden Concentrationen der beiden Stoffe,
$[\alpha]_1$ und $[\alpha]_{,,}$ ihre specifischen Drehungen,
$[\alpha]_{,,,}$ die specifische Drehung des Umwandlungsproduktes,
k die aus der chemischen Reactionsgleichung berechnete Menge des Abkömmlings, welche aus 1 Gew.-Th. der veränderlichen Substanz entsteht,
α der beobachtete Drehungswinkel der ursprünglichen Lösung,
α_1 der Drehungswinkel nach Ausführung der Inversion,
l die Länge der angewandten Röhre in Decimetern,

so gelten für die Verhältnisse vor und nach der Inversion, wenn man die Grössen $[\alpha]_{,,,}$ und k auf den Bestandtheil mit der specifischen Drehung $[\alpha]_1$ bezieht, die zwei Gleichungen:

$$[\alpha]_1 c_1 + [\alpha]_{,,} c_{,,} = \frac{100 . \alpha}{l(c_1 + c_{,,})} . (c_1 + c_{,,}),$$

$$[\alpha]_{,,,} k c_1 + [\alpha]_{,,} c_{,,} = \frac{100 . \alpha_1}{l(kc_1 + c_{,,})} . (kc_1 + c_{,,}),$$

woraus sich ergibt:

$$c_1 = \frac{100(\alpha - \alpha_1)}{l([\alpha]_1 - [\alpha]_{,,,} k)}$$

$$c_{,,} = \frac{100([\alpha]_1 \alpha_1 - [\alpha]_{,,,} k \alpha)}{l[\alpha]_{,,}([\alpha]_1 - [\alpha]_{,,,} k)} \qquad (12)$$

Die Rechnung kann auch auf folgende Weise geführt werden: Man leitet aus der specifischen Drehung jeder Substanz mittels der Formel: $\alpha = \frac{[\alpha] l c}{100}$ den Drehungswinkel ab, welcher einer Lösung von der Concentration 1 in einer Röhre von gegebener Länge (2 Decim.) zukommt. Bezeichnen nun: φ_1 und $\varphi_{,,}$ die so gefundenen Drehungswinkel der beiden Stoffe, ϱ den Drehungswinkel des Umwandlungsproduktes, so hat

man, wenn für die anderen Grössen die früher gebrauchten Zeichen beibehalten und alle Ablenkungen auf gleiche Rohrlänge bezogen werden, die Bedingungen:

$$\text{vor der Inversion } \varphi_1 c_1 + \varphi_{,,} c_{,,} = \alpha$$
$$\text{nach der Inversion } \varrho k c_1 + \varphi_{,,} c_{,,} = \alpha_1,$$

welche zu den Formeln führen:

$$c_1 = (\alpha - \alpha_1) : (\varphi_1 - \varrho k)$$
$$c_{,,} = \frac{\varphi_1 \alpha_1 - \varrho k \alpha}{\varphi_{,,}(\varphi_1 - \varrho k)} \text{ oder } = \frac{\alpha - \varphi_1 c_1}{\varphi_{,,}} \tag{13}$$

Sind die specifischen Drehungen des betreffenden Stoffes, und demnach auch die Winkel φ_1 $\varphi_{,,}$ ϱ nicht fest, so hat man erst mit Hülfe mittlerer Werthe die Concentrationen c_1 und $c_{,,}$ annähernd zu bestimmen, und sodann die aus den zugehörigen Formeln $[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c$ gewonnenen Zahlen abermals in die obigen Gleichungen einzusetzen. — Wenn die specifische Drehung des Umwandlungsproduktes sich nicht angeben lässt, indem das letztere vielleicht ein Gemenge verschiedener Stoffe ist, so muss durch Vorversuche ermittelt werden, welcher Drehungswinkel einer bestimmten Menge der ursprünglichen Substanz nach Vollendung der chemischen Reaction entspricht. Dieser Winkel berechnet auf die Concentration von 1 Grm. in 100 Kubikcentim. drückt dann das in den Formeln (13) enthaltene Produkt ϱk aus, und ist an dessen Stelle in die Gleichungen einzuführen. Würde derselbe wenig constant sein, so müsste er für verschiedene Concentrationen der ursprünglichen activen Verbindung bestimmt werden. — Bezüglich der praktischen Ausführung ist noch zu bemerken, dass da bei der chemischen Behandlung durch das zugesetzte Reagens die Flüssigkeitsmenge und dadurch die Concentration der Stoffe sich ändert, man nach beendigter Reaction die Lösung auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen hat. Es dürfte dann aber zweckmässig sein, auch den Theil der Flüssigkeit, welcher zu der ersten Polarisation dient, auf die nämliche Verdünnung zu bringen, damit bei beiden Beobachtungen die Concentrationen möglichst gleich bleiben. — Das wichtigste Beispiel für den vorliegenden Fall bietet das Clerget'sche Verfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker. Dasselbe besteht bekanntlich darin, dass man, nachdem der Drehungswinkel α der ursprünglichen Lösung ermittelt worden ist, 50 Kubikcentim. derselben in einem 50/55- oder auch 100-Kubikcentim.-Kölbchen mit 5 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure 15 Minuten auf 67 bis 70° erwärmt, wobei aller Rohrzucker in Invertzucker übergeht, und nach der Abkühlung nochmals die Ablenkung α_1 beobachtet. Die letztere ist selbstverständlich entsprechend der vorgenommenen Verdünnung zu vergrössern. Die Temperatur ist bei beiden Polarisationen, besonders aber der zweiten, zu berücksichtigen; am besten hält man die Flüssigkeit in den Beobachtungsröhren auf 20°, da hierfür die specifischen Drehungen am genauesten bekannt sind. Unter der Voraussetzung, dass zu den Versuchen ein Polaristrobometer mit Natriumlicht und eine Röhre

von 2 Decim. Länge angewandt worden ist, können nun in die Formeln (12) oder (13) folgende Grössen eingesetzt werden:

$[\alpha]_{,} = +66,5$ als specifische Drehung $[\alpha]_D$ des Rohrzuckers, woraus sich ergibt:
$\varphi_{,} = +1,33$ für den Drehungswinkel, welchen 1 Grm. Zucker in 100 Kubikcentim. im 2-Decim. Rohr erzeugt
$[\alpha]_{,,} = -20,0$ als mittlere specifische Drehung $[\alpha]_D$ des Invertzuckers in verdünnten Lösungen bei 20°. Daraus folgt:
$\varphi_{,,} = -0,4$ für den Drehungswinkel von 1 Grm. Zucker im 2-Decim. Rohr
$k = 1,0526$ d. h. die Anzahl Gramme Invertzucker, welche 1 Grm. Rohrzucker nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ liefert.
$[\alpha]_{,,,}$ ist unter den gegebenen Verhältnissen $= [\alpha]_{,,}$, und: $\varrho = \varphi_{,,}$.

Endlich geht die Differenz $\alpha - \alpha_1$ in die Summe S der beiden Winkelablesungen über, wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Flüssigkeit vor der Inversion rechtsdrehend, nach derselben linksdrehend sich verhält. Mit diesen Constanten erhält man zur Berechnung der Anzahl Gramme Rohrzucker $c_1 = r$ und Invertzucker $c_{,,} = i$ in 100 Kubikcentim. der ursprünglichen Lösung die Formeln:

$$r = \frac{\alpha - \alpha_1}{1,75} = 0,5714\, S = \frac{4\, S}{7} \text{ und}$$

$$i = -0,6015 \,.\, \alpha - 1,9 \,.\, \alpha_1 = \frac{\alpha - 1,33\, r}{-0,4}$$

Vorausgesetzt, dass man über das Drehungsvermögen des in der Mischung vorhandenen Invertzuckers sicher ist, können nach diesem Verfahren ganz befriedigende Resultate erhalten werden. Zur Prüfung derselben hat Rathgen im Laboratorium des Verf. folgende Versuche ausgeführt, bei welchen die Herstellung der Gemenge in der Weise geschah, dass man in ein 100-Kubikcentim.-Kölbchen erst eine gewisse Menge Rohrzucker einwog, diese durch Behandlung mit Salzsäure invertirte, sodann nach Neutralisation mit Natriumcarbonat eine gewogene Menge Rohrzucker zugab, und schliesslich bis zur Marke verdünnte. Die Polarisationen wurden mittels eines Lippich'schen Halbschattenapparates bei der Temperatur 20° vorgenommen. — Wie aus der folgenden Tabelle (s. S. 928) ersichtlich, gibt die obige Formel für den Invertzucker stets ein etwas zu hohes Resultat. Man erhält besseren Anschluss an die Beobachtungen, wenn man dieselbe ersetzt durch den wenig abweichenden Ausdruck:

$$i = -0,6005\, \alpha - 1,8729\, \alpha_1,$$

welchem folgende Differenzen von den wahren Werthen entsprechen:

Lösung Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
δ	−0,15	−0,07	+0,09	+0,08	−0,13	+0,30	−0,13	+0,11	+0,34	+0,22.

Für den Rohrzuckergehalt gibt dagegen die einfache Formel $r = \frac{4}{7} S$ vollständig sichere Resultate.

Nr.	Angewandt in 100 Kubikcentim. Lösung		Beobachteter Drehungswinkel für $l = 2$ Decim.		Gefunden Rohrzucker	δ	Gefunden Invertzucker	δ
	Rohrzucker Grm.	Invertzucker Grm.	Ursprüngl. Lösung α	Nach der Inversion α_1				
1	20,44	1,02	+ 26,62	— 9,00	20,35	— 0,09	1,09	+ 0,07
2	19,00	1,05	24,75	— 8,46	18,98	— 0,02	1,19	+ 0,14
3	17,99	1,99	23,05	— 8,50	18,03	+ 0,04	2,28	+ 0,29
4	18,41	2,29	23,50	— 8,50	18,46	+ 0,05	2,68	+ 0,39
5	17,90	2,24	22,69	— 8,40	17,77	— 0,13	2,31	+ 0,07
6	17,55	2,19	22,30	— 8,48	17,59	+ 0,04	2,70	+ 0,51
7	15,79	3,78	19,38	— 8,16	15,73	— 0,06	3,85	+ 0,07
8	15,47	4,30	18,74	— 8,36	15,49	+ 0,02	4,61	+ 0,31
9	13,99	6,00	16,02	— 8,52	14,02	+ 0,03	6,55	+ 0,55
10	13,98	6,19	16,03	— 8,56	14,05	+ 0,07	6,62	+ 0,43

Wendet man bei dem Inversionsverfahren ein Quarzkeil-Saccharimeter mit Soleil'scher oder Ventzke'scher Scale an, so ist Folgendes zu bemerken: Nach den ursprünglichen Versuchen von Clerget soll, wenn in dem Soleil'schen Instrumente eine aus 16,35 Grm. Rohrzucker in 100 Kubikcentim. hergestellte Invertzuckerlösung bei 0° beobachtet wird, Linksablenkung von 44 Theilstrichen eintreten, und diese für jeden Grad Temperaturerhöhung um $^1/_2$ Theilstrich sich vermindern. Darauf gründete Clerget seine bekannte Formel:

$$R = (100\ S) : (144 - \tfrac{1}{2} t'),$$

welche die Procente Rohrzucker in der Trockensubstanz angibt, wenn von der letzteren 16,35 Grm. (nach neueren Angaben 16,192 Grm.) für das Soleil'sche oder 26,048 Grm. für das Ventzke'sche Saccharimeter angewandt werden. Bei der Temperatur 20° müssten somit die Normallösungen nach der Inversion — 34° polarisiren. Neuere Versuche haben aber gezeigt, dass diese Zahl entschieden zu hoch ist, denn es fanden dafür unter Anwendung möglichst sorgfältig hergestellter Lösungen, Creydt: — 32,22; 31,65; 31,95. Rathgen: — 32,5; 32,1; 32,8; 33,0; 32,45; 32,2. Das Mittel dieser Beobachtungen ist: — 32,4, und behält man die Aenderung um $^1/_2$ Theilstrich für 1° Temperatur bei, was nach den Versuchen von Tuchschmid und Gubbe bei nicht zu grossen Abweichungen von 20° zulässig ist, so ergibt sich als berichtigte Clerget'sche Formel:

$$R = (100\ S) : (142{,}4 - \tfrac{1}{2} t)$$

Bei der Untersuchung technischer Produkte wie Rohzucker oder Melassen bietet jedoch das Inversionsverfahren stets eine gewisse Unsicherheit, da man die Natur des vorhandenen Invertzuckers nicht kennt, derselbe aber, wie früher erwähnt, bedeutende Verschiedenheiten in seinem Drehungsvermögen besitzen kann. Hierdurch wird möglicherweise die direkte Polarisation mit Fehlern behaftet, während die zweite

richtig ausfallen muss, da nach der Behandlung mit Salzsäure der Invertzucker seine normale Drehung annimmt.

Wenn eine Lösung neben Rohrzucker und Invertzucker noch andere rechts- oder linksdrehende Stoffe enthält, und dieselben der Art sind, dass sie bei der Behandlung mit Salzsäure optisch unverändert bleiben, so wird dadurch das Clerget'sche Verfahren nicht gestört (Chem. N. 45. 150). Denn bezeichnet:

D die ursprüngliche Polarisation der Mischung,
D_1 die Drehung nach der Inversion,
$+R$ den Drehungsantheil des Rohrzuckers,
$-J$ „ „ „ ursprünglich vorhandenen Invertzuckers,
$+G$ „ „ der rechts activen Nebenbestandtheile,
$-H$ „ „ „ links „ „
$-i$ „ „ des aus dem Rohrzucker bei der Inversion entstandenen Invertzuckers,

so hat man:

$$\text{vor der Inversion: } D = +R - J + G - H$$
$$\text{nach der Inversion: } D_1 = -i - J + G - H$$

und die Differenz ist daher:

$$D - D_1 = R + i$$

d. h. nach der Bezeichnungsweise in Gleichung (13): $\alpha - \alpha_1 = (\varphi_1 c_1) - (\varrho k c_1)$, wo in dem vorliegenden Falle das letzte Glied wegen Linksdrehung negativ ist und daher in die Gleichung positiv eingeht. — Eine weitere Anwendung hat das Inversionsverfahren zur Analyse von Gemengen aus Rohrzucker und Dextrin erfahren. Wie Reichardt und Bittmann (J. 1882. 789) fanden, wird Dextrin beim Erwärmen mit Salzsäure nicht verändert und es lässt sich daher der Gehalt an beiden Stoffen auf dem bisherigen Wege ermitteln. Dasselbe muss auch der Fall sein bei Mischungen von Rohrzucker und Traubenzucker. Zieht man ferner noch andere chemische Reactionen zu Hülfe, so ist damit eine weitere Ausdehnung der Methode möglich.

b) Bei der chemischen Behandlung werden beide Stoffe in neue active Verbindungen übergeführt. Sind folgende Grössen entweder aus den gegebenen specifischen Drehungen berechnet, oder wo diese fehlen, durch Versuche bestimmt worden:

φ_1 der Drehungswinkel, welchen 1 Grm. der Verbindung A, gelöst zu 100 Kubikcentim. in einer Röhre von l Decim. Länge hervorbringt,
ϱ_1 der Winkel, welchen 1 Grm. des Stoffes A erzeugt, nachdem er die chemische Umwandlung erfahren hat,
$\varphi_{,,}$ und $\varrho_{,,}$ die nämlichen Winkel in Bezug auf den anderen Stoff B,

und bedeuten c_1 und $c_{,,}$ die entsprechenden unbekannten Concentrationen der Substanzen A und B, so müssen für den Ablenkungswinkel der Mischung vor der Inversion α und für denjenigen nach der Inversion α_1 unter Voraussetzung stets gleicher Röhrenlänge die Bedingungsgleichungen gelten:

$$\varphi_1 c_1 + \varphi_{,,} c_{,,} = \alpha$$
$$\varrho_1 c_1 + \varrho_{,,} c_{,,} = \alpha_1$$

woraus folgt:

$$c_1 = (\varrho_{,,} \alpha - \varphi_{,,} \alpha_1) : (\varrho_{,,} \varphi_1 - \varrho_1 \varphi_{,,}) \quad (14)$$
$$c_{,,} = (\varrho_1 \alpha - \varphi_1 \alpha_1) : (\varrho_1 \varphi_{,,} - \varrho_{,,} \varphi_1).$$

Ein Fall dieser Art ist von Creydt behandelt worden, nämlich die Analyse der Mischungen von Rohrzucker und Raffinose. Behandelt man mit Salzsäure, so geht der Rohrzucker in Invertzucker, die Raffinose aber nach den Versuchen von Hädicke und Tollens in ein rechtsdrehendes Gemenge von Galactose und Lävulose über. Der Rechnung lassen sich nachstehende Zahlen zu Grunde legen, welche auf $l = 2$ Decim., $t = 20^\circ$ und den Strahl D sich beziehen:

$\varphi_1 = + 1{,}33^\circ$ als Drehungswinkel für 1 Grm. Rohrzucker, abgeleitet aus $[\alpha]_D = 66{,}5^\circ$.

$\varrho_1 = - 0{,}425^\circ$ als Winkel, welcher 1 Grm. Rohrzucker entspricht, wenn er in Invertzucker übergegangen ist; berechnet aus der specifischen Drehung des Invertzuckers bei der Concentration $c = 15$, wo $[\alpha]_D = - 20{,}2$ ist, und dem Verhältnisse 1,0526 Grm. Invertzucker = 1 Grm. Rohrzucker.

$\varphi_{\prime\prime} = + 2{,}09^\circ$ als Drehungswinkel für 1 Grm. Raffinose, abgeleitet aus $[\alpha]_D = + 104{,}5$.

$\varrho_{\prime\prime} = + 1{,}06^\circ$ als Winkel für 1 Grm. invertirter Raffinose, berechnet aus $\varphi_{\prime\prime}$ nach der Angabe von Creydt, dass die Polarisationen der Raffinose vor und nach der Inversion sich wie 100 : 50,7 verhalten.

Mit Anwendung dieser Grössen ergeben sich aus den Gleichungen (14) für die Anzahl der Gramme der beiden Stoffe in 100 Kubikcentim. die Formeln:

$$\text{Rohrzucker} \quad c_1 = (1{,}06\,\alpha - 2{,}09\,\alpha_1)\;2{,}298$$
$$\text{Raffinose} \quad c_{\prime\prime} = (0{,}425\,\alpha + 1{,}33\,\alpha_1) : 2{,}298$$

Bei den von Creydt ausgeführten Versuchen wurde die Inversion durch 15 Minuten langes Erwärmen von 50 Kubikcentim. der Lösungen mit 5 Kubikcentim. Salzsäure vom spec. Gew. 1,188 (38 Proc. HCl) bewirkt und nach Verdünnung auf 100 Kubikcentim. die Ablenkung mittels eines Ventzke'schen Saccharimeters bei 20° bestimmt. Zur Umrechnung auf Kreisgrade hat Landolt für die nicht invertirte Flüssigkeit den Factor für Rohrzucker 0,3465, und für die invertirte einen mittleren für Zuckerarten geltenden Werth, nämlich 0,345 genommen. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, liefert die optische Analyse ein sehr befriedigendes Resultat.

Gelöst zu 100 Kubikcentim.		Ablenkung im 2 Decim.-Rohr			
		vor der Inversion		nach der Inversion	
Rohrzucker Grm.	Raffinose Grm.	Grade Ventzke	Kreisgrade α	Grade Ventzke	Kreisgrade α_1
16	4	+ 85,45	+ 29,608	— 7,72	— 2,663
17	3	+ 83,45	+ 28,915	— 11,68	— 4,030
18	2	+ 81,13	+ 28,112	— 16,05	— 5,537
19	1	+ 79,00	+ 27,374	— 20,64	— 7,121

Gefunden in 100 Kubikcentim. Lösung				In 100 Th. Trockensubstanz		Creydt's Formel		Angewandte Procente	
Rohrzucker	δ	Raffinose	δ	Rohrzucker	Raffinose	Rohrzucker	Raffinose	Rohrzucker	Raffinose
16,08	+ 0,08	3,93	— 0,07	80,40	19,65	80,38	19,69	80	20
17,00	0,00	3,01	+ 0,01	85,00	15,05	85,06	15,04	85	15
18,00	0,00	1,99	— 0,01	90,00	9,95	90,05	9,94	90	10
19,10	+ 0,10	0,94	— 0,06	95,50	4,70	95,58	4,66	95	5

Creydt hat die Rechnung in Bezug auf das Ventzke'sche Saccharimeter und in etwas anderer Weise als oben durchgeführt. Er gelangt, wenn A die Polarisation der ursprünglichen Lösung mit C die Summe der Polarisationen vor und nach der Inversion in Ventzke'-schen Theilstrichen bedeutet, zu den Formeln:

$$\text{Rohrzucker } Z = (C - 0{,}493\ A)\ 0{,}827$$

$$\text{Raffinose } R = (A - Z) : 1{,}57$$

welche den Gehalt in 100 Th. Trockensubstanz angeben, im Falle 26,048 Grm. der letzteren zu 100 Kubikcentim. gelöst worden sind.

Das Vorkommen von Raffinose in Osmosezucker beobachtete E. O. v. Lippmann[1]).

Zur Gewinnung von Raffinose aus Rohrzucker wird nach G. Burckhard[2]) mit Methylalkohol ausgelaugt (J. 1885. 738), der nach dem Abdestilliren desselben gewonnene Syrup mit Wasser verdünnt auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die letzten Mengen Methylalkohol entfernt sind, und trägt man hierauf, während der dünne Syrup auf offener Flamme im Kochen erhalten wird, Strontiumhydrat unter fortwährendem Umrühren ein und zwar so lange, bis die an der Oberfläche der Flüssigkeit sich bildende Haut aus krystallisirendem Strontiumhydrat nach längerem Kochen nicht mehr verschwindet, als Zeichen, dass Strontian im Ueberschuss vorhanden. Es ist dies nach etwa 20 Minuten langem Kochen der Fall. Innerhalb dieser Zeit hat sich alle Raffinose als unlösliche Verbindung mit Strontian abgeschieden, während der Nichtzucker in Lösung bleibt; sie wird auf einer Nutsche abfiltrirt und mit heiss gesättigter Strontianlösung gewaschen, bis letztere ungefärbt abläuft. — Ein längeres, wenigstens 20 Minuten währendes Kochen der Raffinoselösung und ein grosser nach vorstehender Angabe sicher zu erreichender Ueberschuss von Strontian ist nothwendig, weil einmal die unlösliche Strontianverbindung erst nach so langem Kochen vollständig ausgeschieden ist und weil zweitens bei nicht genügendem Strontianüberschuss diese Verbindung so schleimig ausgeschieden wird und so schwer filtrirt, dass ein vollständiges Auswaschen nicht möglich ist. Der erhaltene Raffinosestrontian wird mit heissem Wasser zu einem

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1484.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 20 S. 16.

dünnen Brei aufgeschlämmt, mit Kohlensäure zerlegt, heiss filtrirt und ausgewaschen. Das erhaltene wasserhelle Filtrat wird zum Syrup eingedampft und mit soviel 80proc. Alkohol aufgenommen, dass sich seine ganze Menge bei 60 bis 70° darin löst. Nach 24 bis 48 Stunden ist die Raffinose rein weiss auskrystallisirt.

Das Moleculargewicht der Raffinose bestimmte H. de Vries[1]) nach dem plasmolytischen Verfahren zu $C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$. — B. Tollens und F. Mayer[2]) bestätigen dieselbe Formel durch Gefrierpunktserniedrigung. (Vgl. S. 955.)

Bemerkungen zur Bestimmung der Raffinose im Rübenzucker von G. Lotmann[3]) werden von C. Scheibler[4]) als unrichtig zurückgewiesen.

Die Bestimmung des Zuckergehaltes solcher Zucker, welche über 100 polarisiren, ist nach R. Frühling[5]) besonders wichtig, seitdem durch das Vorkommen eines raffinirten Zuckers einer Strontianfabrik, welcher 100,5 polarisirte, die Steuerbehörde der Sache ernstlich näher getreten ist. Die Technische Deputation bezieht sich in einem Gutachten[6]) auf eine Untersuchung von Scheibler, welcher in dem auf 100,5° polarisirenden Zucker 0,02 Proc. Wasser, 0,08 Proc. Asche fand. Ferner enthalten erfahrungsgemäss solche Zucker mindestens 0,1 Proc. Asche. Der Zucker enthielt Raffinose:

Bezeichnet man nun den Gehalt des betreffenden Zuckers an Rohrzucker mit H und den Gehalt an Raffinose mit y, so haben wir unter Annahme dor Zusammensetzung A

$$H + y = 99{,}9.$$

Da nun ferner die optische Drehung des Rohrzuckers sich zu der Raffinose verhält, wie 1 : 1,5663, so haben wir ferner

$$H + 1{,}5663\ y = 100{,}50.$$

Aus beiden Gleichungen folgt:

$$v = 1{,}06.$$

Die Zusammensetzung des Zuckers ist also:

		welche polarisiren
Wasser	0,02	
Nichtzucker, Asche	0,08	
Rohrzucker	98,84	98,84°
Raffinose	1,06	1,06°
	100,00	100,50°

Geht man dagegen von der wahrscheinlicheren Zusammensetzung B des Zuckers aus, so sind die Gleichungen folgende:

$$H + y = 99{,}8,$$
$$H + 1{,}5063\ y = 100{,}50$$

und wir erhalten als Zusammensetzung des fraglichen Zuckers:

1) Compt. rend. 106 S. 751; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 272.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1566.
3) Chemikerztg. 1888 S. 391.
4) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 20 S. 174.
5) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 644.
6) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 83.

Wasser		0,02	
Nichtzucker	Asche	0,08	
	organ. Stoffe	0,10	polarisiren
Rohrzucker		98,56	98,56°
Raffinose		1,24	1,94°
		100,00	100,50°

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass der untersuchte Zucker im Minimum 1,06 Proc. Raffinose enthalten muss, dass dieser Gehalt aber wahrscheinlich ein höherer ist und gegen 1,25 Proc. beträgt. (Vgl. S. 916.)

Frühling bemerkt dazu, dass in Braunschweig die Steuerbehörde für Strontianitzucker die Untersuchung nach diesem Verfahren verlangt. Wenn ihm also Zucker zur Untersuchung kommen, welche z. B. 90,3 polarisiren und dabei 5,74 Wasser und 3,03 Asche enthalten, so dass für den Gehalt an organischem Nichtzucker nur 0,93 Proc. übrig bleiben, so muss man sich doch sagen, die Zahl kann nicht richtig sein, denn dunkle schmierige Produkte von obiger Zusammensetzung haben unter allen Umständen mehr als 0,93 organischen Nichtzucker. Mindestens dürften sie ebensoviel organischen Nichtzucker enthalten wie Asche. Setzt man in diesem Falle also für Gehalt an organischem Nichtzucker die dem Aschegehalt gleiche Zahl 3,03 ein und führt die Scheibler'sche Berechnung aus, dann ergibt sich für den Zucker von obiger Zusammensetzung ein Gehalt von

5,74	Proc.	Wasser,
3,03	„	Asche,
3,03	„	organ. Nichtzucker,
3,71	„	Raffinose, und als Rest
84,49	„	Rohrzucker.

Der Zucker, welcher mit 90,3 die betreffende Ausfuhrprämie für Zucker von über 90 Polarisation genossen hätte, würde sie natürlich mit diesem Zeugniss nicht bekommen können, da ihm nur 84 Proc. wirklicher Zucker zukommen; sehr wahrscheinlich hatte er sogar noch mehr organischen Nichtzucker, als bei der Berechnung angenommen worden war. Für gewöhnlichen Zucker schreibt allerdings das Gesetz nicht „Zuckergehalt“, sondern „Polarisation“ vor. — Die Bestimmung der Raffinose durch Ueberführung in Schleimsäure ist schon deshalb praktisch unbrauchbar, weil nach Creydt die Probe 3 Tage lang stehen muss.

E. O. v. Lippmann hat ebenfalls mit dem Schleimsäureverfahren keine übereinstimmenden Zahlen erhalten. Zu berücksichtigen ist jedenfalls, dass auch andere Stoffe bei der Oxydation Schleimsäure bilden und dadurch zu falschen Ergebnissen führen können. (Vgl. S. 936.)

Bestimmung der Raffinose im Zucker. J. W. Gunning[1]) ist mit der Rechnung (S. 932) nicht einverstanden. Gegen die Scheibler'sche Auswaschung wird eingewandt, dass Methylalkohol aus dem

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889 S. 49.

Rohzucker nicht nur die Raffinose, sondern auch den grössten Theil der Melassebestandtheile löst. — Die gewöhnlichen Rübenmelassen, in gleichem Gewichte Wasser gelöst, lassen sich mit Methylalkohol in jedem Verhältniss mischen; nur die dextran- und galaktanartigen Stoffe, auch Kaliumsulfat, setzen sich ab. Mit Sand gemischt und scharf eingetrocknet, lassen die Melassen beim Behandeln mit Methylalkohol selbst noch die Hälfte ihres Gewichtes in Lösung übergehen. Höhere feste Zuckerprodukte werden beim Waschen mit Methylalkohol oder auch mit Holzgeist fast augenblicklich in Zucker verwandelt, welche über 99 polarisiren, während der Aschengehalt von zum Beispiel 1 Proc. auf 0,1 Proc. herabsinkt. Die stärker melassehaltigen Nachprodukte verhalten sich aber anders. Die Entziehung der Melasse fordert bei denselben mehr Zeit, mehr Lösungsmittel und besonders ein wiederholtes Zerreiben der Zucker zu feinem Staub. Sind die Zucker raffinosehaltig, so hält die Entziehung dieses Bestandtheiles in der Regel gleichen Schritt mit der Entziehung der Melasse. Ein Steffen'scher Zucker z. B. mit 3,23 Proc. Raffinose verlor bei der ersten Behandlung mit Methyalkohol 2,1, dann 0,7, dann 0,3, bei der vierten Behandlung (nach jedesmaligem Feinreiben) noch 0,1 Proc. — Gunning hat schon früher gefunden, dass die Saccharose mit organischen Kalisalzen und mit reinem Kali Verbindungen von fester Zusammensetzung und zum Theil von sehr beständiger Natur bildet, welche mit wenig Wasser farblose Syrupe liefern. Er zeigte, dass die Rübenmelassen den Zucker nicht in einem amorphen Zustande, sondern in der Form derartiger Kali-, vielleicht auch, wiewohl in untergeordneter Menge, Natronverbindungen enthalten. Die künstlichen Melassen aus citronensauren, weinsauren, äpfelsauren, bernsteinsauren, glutaminsauren, asparaginsauren, essigsauren und ameisensauren Alkalisalzen verhalten sich dem Methylalkohol und dem Holzgeist gegenüber vollkommen wie die natürlichen, und die Raffinose scheint, wenigstens in Gegenwart von Methylalkohol, noch leichter derartige Verbindungen zu bilden als die Saccharose; wenigstens wird das Ausziehen der Raffinose aus niederen Produkten durch Zusatz von etwas Kaliumacetat zum Lösungsmittel beschleunigt, und aus synthetischen Gemengen von reiner Saccharose und reiner Raffinose lässt sich letztere nach diesem Zusatz leichter ausziehen. — Gunning empfiehlt schliesslich folgendes Verfahren zur Bestimmung der Raffinose in Zuckerprodukten: Erste Produkte. 100 Grm. des Zuckers werden in einem genau verschlossenen, enghalsigen Kolben von etwa 250 Kubikcentim. Inhalt während einiger Zeit mit 150 Kubikcentim. Holzgeist des Handels, der vor dem Abmessen mit einigen Tropfen einer Kalialaunlösung gemischt worden ist, geschüttelt. Von der Lösung werden 100 Kubikcentim. in einem weithalsigen Messkölbchen von 100 Kubikcentim. abgemessen und davon 40 Kubikcentim. abdestillirt. Der Rest im Kölbchen wird, nach Zusatz von 20 Kubikcentim. Wasser, so lange mit Bleiessig vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; dann wird ein wenig feuchtes Thonerdehydrat zugefügt und das Kölbchen bis zum Theilstrich mit

Wasser angefüllt. Nach tüchtigem Schütteln wird bei möglichster Abschliessung der Luft filtrirt und ein Theil des Filtrats polarisirt. Von demselben Filtrate werden 50 Kubikcentim. erwärmt, bis der Methylalkohol ausgetrieben ist, der Rest wird wieder mit Wasser auf 50 Kubikcentim. aufgefüllt, dann mit 5 Kubikcentim. Salzsäure von 36 Proc. vermischt und das Ganze während 10 Minuten in Wasser von 68° gehalten; man kühlt schnell auf ungefähr 20° ab und polarisirt im 22-Centim.-Rohr. Der aus der Gleichung berechnete Procentgehalt an Raffinose gibt, mit 1,5 multiplicirt, den Procentgehalt an Raffinose. — Feste Nachprodukte. 30 Grm. Rohzucker werden in einem Messkölbchen mit 6 bis 9 Kubikcentim. Wasser und so viel Kalialaunlösung übergossen, dass die alkalische Reaction des Zuckers vernichtet wird. Dann wird der Zucker unter Erwärmung gelöst und der warmen Flüssigkeit unter fortwährendem Schütteln allmählich ungefähr 120 Kubikcentim. Holzgeist zugesetzt. Man lässt die Flüssigkeit sich abkühlen, füllt das Kölbchen bis zum Theilstrich mit Holzgeist an, setzt ein wenig Zuckerpulver zu und hält das verschlossene Kölbchen während einer Stunde in schüttelnder Bewegung. Nach dem Zusatz von 10 bis 11 Kubikcentim. Holzgeist (als Correctur für das Volum des ausgeschiedenen Zuckers) wird die durch Schütteln homogen gemachte Flüssigkeit filtrirt und weiter verfahren, wie oben beschrieben wurde. Der gefundene Werth für Raffinose gibt, mit 5 multiplicirt, den Procentgehalt des Zuckers an Raffinose. — Melassen. Man wägt 12 Grm. ab, bringt in ein Messkölbchen von 150 Kubikcentim., setzt 12 Grm. Wasser und die zur Neutralisation erforderliche Menge Kalialaunlösung zu, löst die Melasse und füllt das Kölbchen bis zum Theilstrich mit Holzgeist an, schüttelt, filtrirt und fährt mit 100 Kubikcentim. des Filtrates fort, wie oben beschrieben ist. Der gefundene Werth gibt, mit 12,5 multiplicirt, den Procentgehalt der Melasse an Raffinose.

Für die Untersuchung von Raffinose-Rohrzuckerkrystallen, sowie auch von Produkten der Melasseentzuckerung auf Rohrzucker und Raffinosegehalt gibt R. Creydt[1]) folgende Vorschrift, welche bei genauer Ausführung übereinstimmende Resultate geben soll. Das ganze Normalgewicht (26,048 Grm.) ist abzuwägen und in einem 100-Kubikcentim.-Kolben mit Wasser auf 100 Kubikcentim. zu bringen. Man schliesst das Kölbchen mit einem Gummistopfen und schüttelt tüchtig um. Hierauf nimmt man mit einer trockenen, auf Auslauf geaichten 50-Kubikcentim.-Pipette 50 Kubikcentim. der Lösung und bringt diese in einen zweiten trockenen 100-Kubikcentim.-Kolben. Die an der Spitze der Pipette und im Innern derselben haftende Lösung bringt man in den ersten 100-Kubikcentim.-Kolben vermittels Wassers zurück, klärt mit Bleiessig und Tannin, füllt auf, setzt den Gummistopfen auf und schüttelt um und benutzt diese Lösung nach dem Filtriren zur direkten Polarisation. Die nach der Polarisation im 200-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 972.

Millim.-Rohr gefundenen Grade Drehung verdoppelt man. Man hat so die direkte Polarisation = A. Die in den zweiten 100-Kubikcentim.-Kolben gebrachten 50 Kubikcentim. Lösung versetzt man mit 5 Kubikcentim. conc. Salzsäure von annähernd 38 Proc. HCl-Gehalt und invertirt jetzt, ohne jedoch das Volumen der salzsauren Zuckerlösung irgend wie vergrössert zu haben, indem man das Kölbchen in ein vorher auf die Temperatur von etwa 67 bis 70° gebrachtes Wasserbad hineinsetzt und dort 15 Minuten, von Beginn der Operation an gerechnet, invertirt. Bis zum Steigen der Temperatur der im Kölbchen befindlichen Lösung auf 67° sind etwa 4 bis 5 Minuten erforderlich, so dass 10 bis 11 Minuten noch die Flüssigkeit auf 67 bis 70° erhitzt wird. Das zur Controle der Inversionstemperatur dienende Thermometer setzt man direkt in das Kölbchen ein und beobachtet so. — Ueber 70° darf die Temperatur der Flüssigkeit keineswegs auch nur kurze Zeit gebracht werden, da sonst falsche Resultate erhalten werden; am besten ist es, die Temperaturen von 67 bis 68° zum Invertiren zu benutzen. Nach dem Invertiren kühlt man in fliessendem Wasser rasch auf Zimmertemperatur ab, füllt mit Wasser zur 100-Kubikcentim.-Marke auf, schüttelt um, klärt nach Bedürfniss mit durch Salzsäure gereinigter trockner Knochenkohle, ohne indessen einen starken Ueberschuss anzuwenden und lässt noch etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen. — Man polarisirt nach dem Filtriren in einem 200-Millim.-Glasrohr, beobachtet genau die Temperatur der zu polarisirenden Flüssigkeit und verdoppelt die gefundenen Grade. Die Polarisation hat bei 20° stattzufinden bez., wenn die Polarisation nicht bei 20° erfolgt ist, so corrigirt man den gefundenen Werth auf 20°. Man hat so die Inversionspolarisation = B. A + B = C oder der Polarisationsverminderung. — Zu berechnen ist für wasserhaltige Raffinose nach den Formeln:

$$\text{Procente Rohrzucker} = \frac{C - 0{,}493\,A}{0{,}831} = Z$$

$$\text{„ Raffinose} = \frac{A - Z}{1{,}57}$$

Will man die in der Steuervorschrift (S. 915) berücksichtigte wasserfreie Raffinose wissen, so hat man 1,57 : 0,8485 = 1,85 als Divisor einzusetzen (weil 15,15 Proc. Wasser), also sind Procente wasserfreie Raffinose = (A — Z) : 1,85.

Das Clerget'sche Verfahren ist nach Herzfeld[1]) für die Untersuchung von Melasse der Raffinoseformel vorzuziehen. Sie gibt richtigere Resultate, als die einfache Polarisation, aber keineswegs völlig richtige Ergebnisse.

Dagegen empfiehlt Tollens die Raffinoseformel von Creydt für Melasseuntersuchungen, besonders aber für Melassen aus Fabriken, welche Elution oder das Strontianverfahren anwenden.

Herzfeld hält es nicht für richtig, die Raffinose zu berücksich-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 635.

tigen, so lange man die übrigen Nichtzuckerstoffe nicht kennt. Zur Inversion verdünnt er die Flüssigkeit auf 80 Kubikcentim. und verwendet 5 Kubikcentim. Salzsäure; die Inversion verläuft dann sicherer und schon in 5 Minuten, höchstens $7^1/_2$ Minuten, während nach Creydt 15 Minuten erforderlich sind.

Nach Drenckmann soll man die Auffüllung sofort vornehmen, die Inversion mit Aufsetzung eines Rückflusskühlers ausführen, dann kühlen und polarisiren.

Zur Prüfung von Zucker auf Invertzucker mit Methylenblau werden nach A. Wohl[1]) 10 Grm. der Probe zu 50 Kubikcentim. gelöst und wie üblich mit Bleiessig geklärt, oder mit hinreichender Genauigkeit 2 Kubikcentim. der Polarisationsflüssigkeit zu 50 Kubikcentim. aufgefüllt, falls das Normalgewicht zu 100 Kubikcentim. gelöst war. Die Flüssigkeit wird entbleit, indem man von einer 10proc. Sodalösung so oft je 5 Tropfen zugibt, bis ein neuer Zusatz keinen Niederschlag mehr hervorruft. Zu 25 Kubikcentim. des Filtrats wird ein Tropfen einer Methylenblaulösung hinzugefügt, welche 1 Grm. Farbstoff im Liter enthält, und etwa 10 Kubikcentim. von dieser Flüssigkeit im Reagensglase über der direkten Flamme eine Minute zu lebhaftem Sieden erhitzt, wobei die Kochzeit vom Beginn des Aufwallens der ganzen Flüssigkeit gerechnet wird. Ist danach die Flüssigkeit völlig entfärbt, so enthält die Probe mindestens 0,01 Proc. Invertzucker, blieb sie gefärbt, so ist kein oder weniger als 0,015 Proc. Invertzucker vorhanden.

Nach Weisberg[2]) muss man eine Zuckerprobe, welche Methylenblau entfärbt, mit Soldaini'schem Reagens untersuchen, da verschiedene organische Stoffe Methylenblau entfärben.

Die Soldaini'sche Lösung eignet sich nach Scheller[3]) zur Erkennung von Invertzucker im Rohzucker besser als die Fehling'sche Lösung. Er empfiehlt 5 Grm. Lösung auf 100 Kubikcentim. Soldaini'sche Lösung.

Herzfeld bemerkt dazu, dass es auch nach der Vorschrift von Scheller nicht gelungen ist, eine gleichmässige Soldaini'sche Lösung zu erhalten, so dass sie zu quantitativen Bestimmungen zunächst nicht verwendbar ist.

Drenckmann sieht den Vortheil des Soldaini'schen Verfahrens darin, dass es bei Beurtheilung der Zucker des Handels in Fällen, die uns längst als verdächtig erschienen, in denen nämlich die Invertzuckermenge als unter 0,05 bezeichnet wird, uns ein Mittel an die Hand gibt, um diese Zahlen zu bestätigen. Nach seinen Beobachtungen kann von den Zuckern, die mit Fehling'scher Lösung als schwach invertzuckerhaltig befunden worden sind, nach der Soldaini'schen Methode möglicherweise noch eine kleine Zahl als invertzuckerfrei bezeichnet

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 347.
2) Sucrer. belge 1888 S. 275.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 629.

werden. Das sind besonders, die aus gewissen Elutionen kommen; es ist aber auch bei anderen Zuckern vorgekommen. Auch bei Beurtheilung von Raffinerieprodukten ist die Hinzuziehung des Soldaini'schen Verfahrens empfehlenswerth; und zwar besonders bei der Beurtheilung der Deckklären, wo es sich darum handelt, ob eine Spur von Invertzucker, also eine Neigung zur Invertirung vorhanden ist. Bei anderen hat das Soldaini'sche Verfahren praktisch weniger Bedeutung, weil da in der Regel erheblichere Mengen von Invertzucker auftreten. Hat man mit der Fehling'schen Lösung die Invertzuckermengen als sehr klein befunden, dann empfiehlt es sich, die Prüfung nach Soldaini in Vergleich dazu zu setzen.

Herzfeld bemerkt ferner, dass bei Abwesenheit von Invertzucker Soldaini'sche Lösung keine Reaction gibt, es ist aber auch noch nicht sicher, ob bei Anwesenheit von Invertzucker immer eine Reaction eintritt. Er hebt ferner hervor, dass er bei Aufstellung der Invertzuckertabelle Raffinade und nicht chemisch reinen Zucker gewählt habe. Fast jeder Zucker des Handels zeigt ein Reductionsvermögen von 24 bis 30 Milligrm., chemisch reiner Zucker nur von 19 Milligrm. Wäre der Tabelle chemisch reiner Zucker zu Grunde gelegt, so würden wir in den meisten Handelswaaren etwa 0,08 Proc. Invertzucker finden. Ob dieses wirklich Invertzucker ist, erscheint fraglich.

H. Schulz spricht sich sehr scharf gegen die Grenzzahl 0,05 aus.

Zur Prüfung auf Invertzucker löst E. Parcus[1]) 10 Grm. Zucker in einem 50-Kubikcentim.-Kölbchen in Wasser, füllt zur Marke auf und filtrirt. 25 Kubikcentim. des Filtrates lässt man aus einer Pipette zu 50 Kubikcentim. Soldaini'scher Lösung, welche vorher zum Sieden erhitzt war, einfliessen, erhitzt noch weitere 5 Minuten unter öfterem Umschütteln auf freier Flamme und filtrirt hierauf durch ein Filter. Liegen Produkte vor, welche einer Klärung durch Bleiessig bedürfen, so löst man 20 Grm. der Probe im 50-Kubikcentim.-Kölbchen in Wasser, füllt nach Zusatz der erforderlichen Bleiessigmenge zur Marke auf, filtrirt, nimmt von dem Filtrat 25 Kubikcentim., bringt sie in ein 50-Kubikcentim.-Kölbchen, fällt daraus das überschüssige Blei mit kohlensaurem Natron, füllt auf, filtrirt wieder und verwendet 25 Kubikcentim. des Filtrats zur Untersuchung, indem man dieselben in die kochende Soldaini'sche Lösung (50 Kubikcentim.) einfliessen lässt und noch 5 Minuten auf freier Flamme erhitzt. Hierbei ist zu beachten, dass die alkalischen Zucker fast immer, selbst nach der Klärung mit Bleiessig, mit Soldaini's Reagens eine Trübung beim Kochen geben. Dieselbe rührt von einer geringen Menge Kalk her, welcher durch Zusatz von kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron zur Zuckerlösung nur ungenügend entfernt werden kann.

Die Untersuchung der Melasse nach dem Inversionsver-

1) Chemikerztg. 1888 S. 741 u. 1316.

fahren bespricht A. Herzfeld[1]) unter Berücksichtigung der Vorschläge von Reichardt und Bittmann (J. 1882. 789), Creydt (J. 1887. 941) und Landolt (S. 928). Zur Ausführung des Verfahrens ist ein Polarisationsrohr mit Wasserkühlung zu empfehlen. Die direkte Polarisation geschieht wie gebräuchlich; für die Inversion bedient man sich der Vorschrift von Creydt unter sorgfältiger Innehaltung aller von ihm angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Von der mit Salzsäure ausgewaschenen Knochenkohle wendet man nicht mehr wie 0,5 bis 1 Grm. nach Reichardt und Bittmann's Beispiel an. Nachdem man das Polarisationsrohr gefüllt hat, lässt man, sofern die Flüssigkeit schon annähernd 20° Temperatur hat, das Kühlwasser doch $^1/_4$ Stunde, andernfalls aber $^1/_2$ Stunde fliessen, ehe man abliest. Unmittelbar vor und nach jeder Beobachtung bemerkt man die Temperatur. Zur Berechnung bedient man sich der Clerget-Landolt'schen Formel: $R = \frac{100 . S}{142,4 - {}^1/_2 T}$ wo S die Summe der Polarisation vor und nach der Inversion, unter Vernachlässigung des negativen Vorzeichens des zweitgefundenen Werths, T die Temperatur in Graden Celsius und R den Gehalt an Rohrzucker bedeutet. Schliesslich wird darauf aufmerksam gemacht, dass, sofern man nicht einen Halbschattenapparat mit doppelter Keilcompensation besitzt, es nothwendig sein wird, sich zuvor von der Richtigkeit des linken Theils der Scale des Apparates zu überzeugen; zur Controle untersucht man chemisch reinen trocknen Zucker nach dem Inversionsverfahren; ist der Apparat richtig, so muss man dafür S für T = 20° annähernd = 132,4 finden. — Herzfeld gibt dann folgende Arbeitsvorschrift: Es wird das halbe Normalgewicht (13,024 Grm.) abgewogen und unter Zusatz von 75 Kubikcentim. Wasser im 100-Kubikcentim.-Kolben gelöst. Darauf werden unter Umschütteln 5 Kubikcentim. 38proc. Salzsäure zugesetzt (1,188 spec. Gew.), möglichst schnell in einem etwas über 70° warmen Wasserbad auf 67 bis 70° angewärmt, wozu etwa 2 bis 3 Minuten erforderlich sind und darauf unter Umschwenken des Kolbens 5 Minuten die Temperatur auf 67 bis 70°, dabei aber nach Möglichkeit immer auf 69° gehalten. Dann wird rasch abgekühlt, zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und in Glasröhren mit Wassermantel in bekannter Weise die Beobachtung der Linksdrehung ausgeführt. Die Temperatur wird dabei möglichst genau auf 20° gehalten. Zur Berechnung des Resultates dient die erwähnte Formel:

$$R = (100\ S):(142,66 - {}^1/_2\ t)$$

wo R den Zuckergehalt, S die Summe der Ablenkung vor und nach der Inversion mit Hinweglassung des linken Vorzeichens und t die Ablesungstemperatur in Graden Celsius bedeutet. — Zur Controle der so erhaltenen Resultate wird die gewichtsanalytische Bestimmung mit

---

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 70 u. 708.

Fehling'scher Lösung, aber nur mit 3 Minuten Kochdauer ausgeführt. Hierfür ist folgende (gekürzte) Tabelle (vgl. S. 911) aufgestellt:

Rohrzucker	Kupfer	Rohrzucker	Kupfer	Rohrzucker	Kupfer	Rohrzucker	Kupfer
40	79,0	72	143,2	106	208,6	138	267,3
42	83,0	74	147,1	108	212,3	140	270,9
44	87,2	76	151,0	110	216,1	142	274,5
46	91,2	78	155,0	112	219,8	144	278,1
48	95,3	80	158,9	114	223,5	146	281,6
50	99,3	82	162,8	116	227,2	148	285,2
52	103,3	84	166,6	118	230,9	150	288,8
54	107,3	86	170,5	120	234,6	152	292,3
56	111,4	88	174,3	122	238,3	154	295,7
58	115,4	90	178,2	124	242,0	156	299,2
60	119,5	92	182,0	126	245,7	158	302,6
62	123,5	94	185,8	128	249,3	160	306,1
64	127,4	96	189,7	130	252,9	162	309,5
66	131,4	98	193,5	132	256,5	164	313,0
68	135,3	100	197,3	134	260,1	166	316,4
70	139,3	102	201,1	136	263,7		

Es wird dazu dieselbe Lösung verwendet, welche zur Bestimmung der Linksdrehung gedient hat. — Folgende Tabelle zeigt das Reductionsvermögen der invertirten Raffinose gegen Fehling'sche Lösung bei 3 Minuten Kochdauer.

Raffinose	Kupfer	Raffinose	Kupfer	Raffinose	Kupfer
10	19,2	100	141,3	180	252,3
20	32,8	110	156,1	190	266,1
30	46,4	120	169,8	200	280,2
40	60,1	130	183,6	210	294,0
50	73,8	140	197,3	220	307,9
60	87,5	150	211,1	230	321,7
70	101,2	160	224,9	440	335,6
80	114,9	170	238,7	250	349,4
90	128,6				

Allgemeine Gleichung: $y = 5{,}5396 + 1{,}363\,x + 0{,}00005137\,x^2$.

Will man prüfen, ob die Raffinoseformel $R = (P - Z):1{,}85$ richtige Resultate ergeben hat, so verfährt man in der Weise, dass man zunächst, wie oben angegeben, das Reductionsvermögen der invertirten Lösung bei 3 Minuten Kochdauer bestimmt. Darauf berechnet man unter Zugrundelegung des mit der Raffinoseformel gefundenen Zucker- und Raffinosegehalts und der Tabellen, wieviel von dem gefundenen Kupfer vom Zucker, wieviel von der Raffinose ausgefällt worden ist. Die Summe beider Werthe muss (wenigstens annähernd auf wenige Milligrm.) gleich der durch die Analyse gefundenen Kupfermenge sein. Weicht sie erheblich davon ab, so ist anzunehmen, dass das Resultat der Raffinoseformel unrichtig ist. — Da die Raffinose ein viel geringeres Reductionsvermögen als der Invertzucker besitzt, so kann für Raffinose haltige Produkte die Kupfermethode für sich allein ein richtiges Resultat nicht geben. Sie wird aber nach wie vor für solche Produkte als

Controlmethode ihren Werth behalten. Ergibt freilich die Berechnung, in der oben erläuterten Weise ausgeführt, dass das Resultat der Clerget'schen bez. Raffinoseformel mit den durch die Kupfermethode gefundenen Werthen nicht harmonirt, so sind wir zur Zeit nicht in der Lage, den wahren Gehalt eines solchen Produktes an Zucker ermitteln zu können.

Die quantitative Bestimmung der Saccharose, des Invertzuckers und der Raffinose mittels Kupferlösung bespricht E. Preuss[1]) in Anschluss an die vorstehende Mittheilung. 10 Grm. reine Saccharose mit Fehling'scher Lösung 2 Minuten erhitzt, schieden 21,2 Milligrm. Kupfer aus. Zur Ermittlung des Invertzuckergehaltes bei Anwesenheit von Rohrzucker und Anwendung von 10 Grm. bei 2 Minuten Kochdauer mit Fehling'scher Lösung dient folgende abgekürzte Tabelle:

Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker
44,0	10	134,1	55	219,5	100
54,2	15	143,6	60	237,8	110
63,4	20	153,4	65	256,1	120
74,5	25	163,0	70	274,0	130
84,5	30	172,5	75	291,7	140
94,5	35	182,0	80	309,4	150
104,5	40	191,6	85	326,8	160
114,4	45	201,0	90	342,8	170
124,5	50	210,3	95	360,8	180

Durch Eindampfen der Invertzuckerlösung wird das Reductionsvermögen vermindert.

Die Ausführung des Inversionsverfahrens bespricht auch J. Dammüller[2]). Zur Bestimmung von Raffinose im Zucker werden 26,048 Grm. Zucker zu 100 Kubikcentim. gelöst und in einem 200-Millim.-Rohr polarisirt.

Das halbe Normalgewicht (13,024 Grm.) des zu untersuchenden Zuckers wird in einem 100-Kubikcentim.-Kolben mit 75 Kubikcentim. Wasser gelöst, mit 5 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure von 1,188 spec. Gew. versetzt und unter fortwährendem Umschwenken 7 Minuten auf eine Temperatur von 69° erwärmt.

Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur des Wasserbades vor und während der Operation fest auf 72 bis 73° bleibt, da das in das Innere des Kolbens zur Controle der richtigen Inversionstemperatur hineingebrachte Thermometer in 2 bis 3 Minuten auf 69° gestiegen sein muss. Auf diesem Punkt hält man alsdann die Temperatur 5 Minuten constant, was man leicht durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen des Kolbens in das Wasserbad erreichen kann. Nach dem Erwärmen wird die Flüssigkeit sofort abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Die Polarisation muss in einem mit Wasserkühlung und Thermometer versehenen

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 722.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 742.

200-Millim.-Rohr genau bei 20° vorgenommen werden. Auf die Temperatur der invertirten Lösung ist während der Polarisation die grösste Sorgfalt zu verwenden, da 1° Temperaturdifferenz schon von ganz erheblichem Einfluss auf die Drehung ist.

Ueberhaupt ist es geboten, sehr peinlich nach obiger Vorschrift zu arbeiten, um richtige und brauchbare Resultate zu erhalten.

A. Wohl[1]) berichtet über praktische Resultate mit der von Herzfeld verbesserten Inversion.

Inversionsverfahren. R. Creydt[2]) hebt hervor, dass man aus der direkten Polarisation und dem Inversionsverfahren genau ersehen könne, ob eine Melasse wenig oder viel andere polarisirende Stoffe enthält. Bei Ausführung des Verfahrens muss man besonders auch auf das Innehalten von stets genau demselben Volumen (50 Kubikcentim.) der Zuckerlösung beim Invertiren achten, dann wägt man das $^1/_2$-Normalgewicht von reinem Rohrzucker ab und löst man es dann in einem 100-Kubikcentim.-Kölbchen in wechselnden Mengen Wasser, invertirt und füllt unter bekannten Vorschriften zur 100-Marke auf, so bekommt man bei der Polarisation sehr unter einander abweichende Resultate. — Nach weiteren Versuchen Creydt's kann man entweder nach seiner ersten Vorschrift arbeiten, d. h. man muss das ganze Normalgewicht der zu untersuchenden Substanz zu 100 Kubikcentim. Lösung bringen. Hiervon pipettirt man genau 50 Kubikcentim. ab und bringt diese in einen trocknen anderen Kolben. Diese letzteren 50 Kubikcentim. Zuckerlösung invertirt man mit 5 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure und füllt dann erst nach dem Abkühlen zur 100-Kubikcentim.-Marke auf und polarisirt. Die im ersten Kölbchen verbliebenen Kubikcentim. Zuckerlösung plus der an der Spitze und im Innern der Pipette haftenden und mit Wasser abgespülten Menge werden geklärt, auf 100 Kubikcentim. aufgefüllt und polarisirt. Die Ablesung der direkten, sowie auch die der Inversions-Polarisation sind zu verdoppeln. Man berechnet

$$Z = (100 . S) : (142{,}4 - {}^1/_2\ T)$$

bez. bei raffinosehaltigen Produkten und Ablesung der Inversions-Polarisation bei 20° bez. Correction auf 20° stets nach Formel:

$$Z = \frac{C - 0{,}493 . A}{0{,}831}; \quad R = \frac{A - Z}{1{,}57.}$$

Bei dem Inversionsverfahren kann man auch die alte Art der Clerget'schen Arbeitsweise einhalten, d. h. (a) man kann die Inversions-Ablesung in der Weise feststellen, dass man das $^1/_2$ deutsche Normalgewicht des zu untersuchenden Produktes im 50- bis 55-Kubikcentim.-Kolben zu 50 Kubikcentim. löst, mit conc. Salzsäure zur 55-Kubikcentim.-Marke auffüllt, umschüttelt, invertirt, auf Zimmertemperatur bringt und die Inversions-Ablesung direkt in dieser Concentration vornimmt. Man kann im 200-Millim.-Rohr polarisiren, muss dann jedoch den abgelesenen Be-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 763.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 582 u. 807.

trag um $^1/_{10}$ vergrössern und so zu der direkten Polarisation addiren, bez. kann man auch im 220-Millim.-Rohr polarisiren und so die $^1/_{10}$-Correctur vermeiden. (Vgl. S. 935.) — Nach Creydt's abgeänderter Art des Clerget'schen Inversionsverfahrens löst man (b) das $^1/_2$-Normalgewicht des zu untersuchenden Produkts im 50-Kubikcentim.-Kolben. Man setzt 5 Kubikcentim. conc. Salzsäure hinzu, füllt dann erst mit Wasser zur 50-Kubikcentim.-Marke auf, schüttelt tüchtig durch und invertirt. Die unter bekannten Verhältnissen im 200-Millim.-Rohr vorzunehmende Polarisation ist ohne weiteres plus der direkten Polarisation des Produktes als Summe oder Polarisationsverminderung (S oder C) in Rechnung zu ziehen. Man berechnet in beiden Fällen a) und b) nach Formel Z = (S . 100) : (144 — 0,5 T). — Untersucht man Melasse nach beiden letzten Arten des Inversionsverfahrens, indem man jedoch ihrer dunklen, schwer polarisirenden Beschaffenheit Rechnung tragen muss und bei a) das $^1/_2$-Normalgewicht der Melasse auf 100 Kubikcentim. bringt, 5 Kubikcentim. conc. Salzsäure hinzugefügt und mit 5 Wasser auf 110 Kubikcentim. bringt, invertirt und den abgelesenen Betrag wie angeführt ermittelt bezw. corrigirt, bei b) das $^1/_2$-Normalgewicht im 100-Kubikcentim.-Kolben löst, mit 5 Kubikcentim. conc. Salzsäure versetzt, auf 100 Kubikcentim. bringt und dann invertirt, so darf man in beiden Fällen bei der direkten Polarisation der Melasse keine sich auf das Volum des Niederschlages beziehende Correctur anwenden, weil man sonst bis $^5/_{10}$ Proc. zu niedrig ausfallende Resultate erhält. Man setzt also den bei der direkten Polarisation der Melasse gefundenen Betrag nach der Verdopplung direkt mit der verdoppelten Inversions-Ablesung in Rechnung. Man muss natürlich auch hier nach Formel:

$$Z = (S . 100) : (144 — 0,5 T)$$

den procentischen Zuckergehalt berechnen. — Man erhält nun durch das Inversionsverfahren stets einen Werth für Rohrzucker, der dem wirklichen Gehalt an Rohrzucker entspricht, falls das Produkt aus reinem Rohrzucker ohne optische Beimengungen besteht, bez. falls die optischen, vielleicht anwesenden Beimengungen ihre specifische Drehung durch die Inversion nicht verändern, aber nicht, sobald ein Zuckerprodukt polarisirende Stoffe in grösseren Mengen enthält, die ihre ursprüngliche Drehung nach der Inversion ändern. In letzterem Falle bekommt man damit ein unrichtiges Resultat, also vor Allem bei Anwesenheit von Raffinose. Dann geben nur Creydt's, den Raffinosegehalt berücksichtigende Formeln und Arbeitsweise den wahren Zuckergehalt richtig an. Auffällig hoch polarisirende Produkte (als raffinoseverdächtig) sind stets vermittels Inversion zu untersuchen.

A. Herzfeld[1]) findet dagegen, dass die Creydt'sche Vorschrift für die Inversion sehr ungünstig ist, indem sich eine Zerstörung von Invertzucker dabei überhaupt gar nicht vermeiden lässt, sofern die Inversion überhaupt vollständig ist, da die Inversion der Zuckerlösungen

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 906.

sich einerseits um so langsamer vollzieht, je concentrirter dieselben sind, andererseits bei längerem Erwärmen concentrirter Lösungen stets zu niedrige Werthe für die Linksdrehung des Invertzuckers erhalten werden, weil besonders durch Salzsäure die Lävulose leicht zerstört wird. — Wenn man das halbe Normalgewicht Zucker mit 5 Kubikcentim. Salzsäure invertirt hat, so muss man, falls die Inversion vollständig und kein Zucker zerstört war, stets bis zu einem gewissen Grade unabhängig, von der Zeitdauer der Inversion, genau dasselbe Maximum der Linksdrehung erhalten, gleichgültig in welcher Concentration man invertirt hat, sofern nur schliesslich immer zu demselben Volumen (100 Kubikcentim) aufgefüllt wird. Die Versuche im Vereinslaboratorium haben ergeben, dass für Salzsäure von 38 Proc. Concentration zu diesem Zweck mindestens 70 Kubikcentim. Wasser auf das halbe Normalgewicht Zucker angewendet werden müssen, und ist es alsdann ganz gleichgültig, ob man mehr Wasser zum Lösen anwendet oder auch vor der Inversion mit Salzsäure und Wasser zu 100 auffüllt, immer erhält man bei 20° die Constante 32,66. Wenn Creydt eine niedere Constante mit derselben Menge Säure, Zucker und Wasser erhalten hat, nämlich 32,4, so ist dies nur dadurch zu erklären, dass er entweder Zucker zerstört hat oder die Inversion unvollkommen war. — Die niederen Werthe, welche Creydt erhalten hat, als er noch weniger Wasser, als 50 Kubikcentim. Lösung entspricht, zur Inversion angewandt hatte, rühren davon her, dass nicht das Drehungsvermögen des Invertzuckers durch die veränderten Inversionsbedingungen ein anderes wird, sondern dass Invertzucker bez. Lävulose in solcher Concentration theilweise zerstört wird. Indem Creydt ursprünglich durch Nachspülen der Pipette, mit welcher 50 Kubikcentim. Zuckerlösung abgemessen wurden, die Flüssigkeit verdünnte, beseitigte er ohne es zu wissen und zu wollen einigermaassen das Fehlerhafte seiner Vorschrift; indem er später dieses Nachspülen der Pipette aufhob, verschlechterte er die Vorschrift, weil in der concentrirten Lösung die Gefahr der Zuckerzerstörung grösser wurde. Indem er endlich den Zucker nur zu 45 Kubikcentim. löst und mit 5 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure zu 50 auffüllt, verschlechtert er weiter seine Vorschrift, da er die Gefahr der Zuckerzerstörung noch weiter vermehrt. — Die Raffinoseformel Creydt's ist unzweckmässig geformt, indem er nicht den Gehalt der Probe an wasserfreier, sondern an (15,15 Proc.) wasserhaltiger Raffinose ergibt. Wenn der Chemiker seine Zuckeranalyse vollendet hat, will er doch die Summe der gefundenen Bestandtheile und aus der Differenz den Nichtzucker berechnen. Das Wasser der Raffinose geht beim Trocknen gleichfalls weg, man muss also, um diese Summe zu berechnen, erst 15,15 der nach Creydt gefundenen Raffinose abziehen. (Vgl. Anlage B. S. 913.) Herzfeld findet ferner, dass es ganz falsch ist, für die Melasseuntersuchung nach Clerget eine Correctur, wie Creydt sie vorschlägt, bei Anwendung des halben Normalgewichts anzubringen. Das Viertel-Normalgewicht Melasse zu 100 zur Untersuchung nach Clerget anzuwenden, ist unstatthaft.

F. Herles[1]) findet, dass die gewöhnlich verwendeten Mengen Bleiessig unschädlich sind. Nach seinem Vorschlage wird die normale Menge Melasse in einem 100-Kubikcentim.-Kolben nach Lösung in Wasser in gewöhnlicher Weise mit soviel Bleiessig geklärt, als noch ein Niederschlag entsteht. Von dem Filtrat werden 50 Kubikcentim. mittels Pipette abgehoben und in einem 100-Kubikcentim.-Kolben nach Zugabe von 5 Kubikcentim. Salzsäure (38 Proc. HCl) in ein Wasserbad gebracht, welches zuvor auf 72° erwärmt worden war. Das Kölbchen verbleibt im Wasserbad, dessen Temperatur man bei 68 bis 70° erhält, 15 Minuten. Dann wird rasch mit kaltem Wasser auf die Temperatur des Arbeitsraums abgekühlt und mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Wenn die Lösung stark gefärbt ist, so wird etwa 0,5 Grm. trockenes, mit Salzsäure ausgekochtes Spodiummehl zugegeben. Die Polarisation geschieht unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaassregeln. Herles hat bei reinen + 100° polarisirenden Zuckerlösungen nach der Inversion im Durchschnitt die Zahl — 31,77 (bei 20°) gefunden. Zur Inversion dienten 50 Kubikcentim. einer Lösung, deren ursprüngliche Concentration + 50° (Soleil-Ventzke) war. Im Uebrigen wurden die von Creydt empfohlenen Vorsichtsmaassregeln beachtet.

F. Wolf[2]) findet durch Inversion von 6,512 Grm. Zucker — 32,4° mit 0,46 für jeden Grad Temperaturunterschied. Bei den folgenden Untersuchungen von Elutionsprodukten löste er das Halbnormalgewicht auf 50 Kubikcentim. und invertirte mit 5 Kubikcentim. Salzsäure bei 68° durch 15 Minuten; dann wurde kaltes Wasser bis zur Marke zugesetzt, abgekühlt, auf 100 eingestellt, mit Spodiumpulver geschüttelt und bei 20° polarisirt. Elutionsrestmelasse wurde in wenig kochendem Wasser gelöst, mit kochender Bleichloridlösung versetzt und dann invertirt. Die Bestimmung des Zuckers durch Titration wurde nach Soxhlet's Vorschrift ausgeführt. Elutionsfüllmassen 1. Prod. ergaben so:

Nr.	Direkte Polar.	Wasser	SO_3 Asche	Organ. Nichtz.	Zucker nach Clerget	Zucker durch Titration
1	75,0	15,38	5,93	3,69	70,5	70,8
2	75,4	14,37	6,33	3,90	70,8	70,2
3	74,4	15,37	6,39	3,84	69,8	70,0
4	74,6	14,83	6,36	4,21	70,1	70,1
5	75,4	14,58	5,98	4,04	71,4	71,5
6	75,7	14,84	6,18	3,28	71,4	71,2
7	73,1	16,06	6,87	3,97	68,4	67,7
8	74,3	15,89	6,04	3,77	70,3	69,6
9	76,1	13,05	6,80	4,05	71,2	70,6
10	76,5	12,54	6,84	4,12	71,6	71,0
	74,91	14,90	6,32	3,87	70,45	70,21

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 381; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 980.

2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 276.

Der mittleren Zusammensetzung entspricht der Quotient 88,03, nach Clerget 82,79 und durch Titration 82,50. Nach Creydt[1]) wäre der Quotient 79,68, der Gehalt an Raffinose, auf Trockensubstanz gerechnet, 5,32 Proc. Das Reductionsvermögen derselben gegenüber dem des Zuckers beträgt 0,53. Elutionszucker I. Prod. ergaben:

Direkte Polarisation	Wasser	SO_3 Asche	Organ. Nichtzucker	Zucker nach Clerget	Zucker durch Titration	Zucker nach Creydt
91,7	5,37	1,94	0,99	91,0	90,0	90,6
91,7	5,09	2,00	1,21	90,7	89,7	90,1
91,5	5,17	2,04	1,29	90,5	89,4	89,9
92,3	4,83	1,76	1,11	91,5	90,3	91,0
92,9	4,17	1,92	1,02	91,9	90,5	91,3
92,6	4,51	1,73	1,16	91,9	90,5	91,5
92,12	4,86	1,90	1,12	91,25	90,07	90,73

Die durch Titration erhaltene Zahl ist um 1,18 Proc. geringer als der Werth nach Clerget, und um 0,66 Proc. niedriger als der nach Creydt. Der Raffinosegehalt nach letzterem wäre 0,89 Proc., das Reductionsvermögen derselben jedoch negativ.

$$(T - Z_1):R = (90{,}07 - 90{,}73):0{,}89 = -0{,}74.$$

In diesem Zucker scheint keine Raffinose, wohl aber eine oder mehrere andere optisch active Substanzen vorhanden zu sein, so dass sich der wirkliche Zuckergehalt nicht durch die bis jetzt bekannten Berechnungsformeln aus der direkten Polarisation und der Inversion finden lässt. Der durch Titration ermittelte Zuckergehalt scheint der richtigste, weil niedrigste zu sein, denn es ist nicht wahrscheinlich, dass irgend ein Stoff vorhanden ist, durch welchen eine Verminderung des Reductionsvermögens der invertirten Lösung eintritt. Es würde sich daher empfehlen, so lange man nicht weiss, welche optisch activen Stoffe ausser Zucker noch zugegen sind und wie dieselben bestimmt werden können, den durch Titration gefundenen Werth gelten zu lassen, da diese bei reineren Produkten zuverlässige Resultate gibt. — Elutionsfüllmasse 2. Prod. ergab im Mittel:

Polarisation	68,13
Wasser	16,76
Schwefelsaure Asche	9,11
Organischer Nichtzucker . .	6,00
Quotient	81,85

1) Der Creydt'schen Formel wurde ebenfalls die Zahl —32,4 zu Grunde gelegt, und erfolgt die Umrechnung aus der Clerget'schen Zahl in die Creydtsche in der Weise, dass man die Differenz zwischen dem Zuckergehalt nach Clerget und der direkten Polarisation mit 0,593 multiplicirt und diese Zahl von dem Zuckergehalt nach Clerget abzieht.

$$Z_1 = Z - 0{,}593\ (P-Z).$$

Zucker nach Clerget . . . 62,65
„ durch Titration . . . 61,47
Quotient nach Clerget . . . 75,26
„ durch Titration . . . 73,84
„ nach Creydt . . . 71,35

Der Gehalt an Raffinose in der Trockensubstanz berechnet sich auf 6,69 Proc., und ihr Reductionsvermögen zu dem des Zuckers wäre 0,37. Der Durchschnitts-Quotient nach Creydt's Formel berechnet sich auf 71,35, der Gehalt an Raffinose in der Trockensubstanz auf 6,69 Proc., und ihr Reductionsvermögen im Verhältniss zu dem des Zuckers wäre 0,37. — Elutionszucker II. Prod. ergaben:

Direkte Polarisation	Wasser	SO_3 Asche	Organ. Nichtzucker	Zucker nach Clerget	Zucker durch Titration	Zucker nach Creydt
88,9	6,45	2,91	1,74	87,1	85,7	86,0
88,3	6,62	2,98	2,10	86,5	85,4	85,4
89,7	5,12	2,99	2,19	88,2	87,1	87,3
88,9	5,50	3,15	2,45	87,2	86,4	86,2
90,4	5,10	2,74	1,76	89,3	87,8	88,6
89,5	5,42	3,03	2,05	87,9	86,7	87,0
89,28	5,70	2,97	2,05	87,70	86,52	86,75

Die Differenz zwischen dem Zuckergehalt nach Clerget und dem durch Titration gefundenen ist 1,18, jene zwischen Titration und Creydt'schem Werth 0,23. Der Gehalt an Raffinose wäre 1,61 Proc. und deren Reductionsvermögen nach der Inversion, das des Zuckers = 1 gesetzt, wäre — 0,14. — Elutionsfüllmassen III. Prod. lieferten:

Direkte Polarisation	Wasser	SO_3 Asche	Organ. Nichtzucker	Zucker nach Clerget	Zucker durch Titration
62,8	20,16	9,96	7,08	56,7	55,5
63,0	19,01	10,26	7,73	57,0	56,3
62,7	17,47	11,17	8,66	56,6	56,0
60,9	20,27	10,23	8,60	54,8	53,8
62,35	19,23	10,40	8,02	56,28	55,40

Nach Creydt wäre der Quotient 65,22, nach Clerget 69,68. Der Gehalt an Raffinose in Trockensubstanz wäre 7,63 Proc. und das Reductionsvermögen der invertirten Raffinose gegenüber dem des Zuckers 0,44. Die durch die Titration gewonnenen Zahlen erscheinen hier zu

hoch. Der Unterschied zwischen direkter Polarisation und den mittels der anderen Bestimmungsmethoden erhaltenen Werthen in den verschiedenen Produkten wird umso grösser, je geringwerthiger die Produkte werden; wir entfernen uns daher, wenn wir die direkte Polarisation als den Ausdruck für den Zuckergehalt annehmen, umso mehr von der Wahrheit, je unreiner das Produkt ist. — Die Differenz zwischen direkter Polarisation und Clerget'schem Werth beträgt, alles auf Trockensubstanz gerechnet, bei den Füllmassen I., II. und III. Produktes der Reihe nach 5,24, 6,59, 7,52, jene zwischen direkter Polarisation und Titration 5,53, 8,01, 8,61. Bei den Elutionszuckern I. und II. Produktes ist erstere 0,87, 1,58, letztere 2,05, 2,76. Seien nun diese Differenzen hervorgerufen durch die Gegenwart von Raffinose oder von anderen optisch activen Stoffen, so ist doch sicher, dass, obwohl ein Theil derselben auch in die Zucker übergeht, das Meiste davon in der Melasse enthalten sein wird. — Die Untersuchung der Restmelassen (Elutionsfüllmasse IV. Prod.) erstreckte sich nur auf die direkte Polarisation, Inversion und Titration. Zur letzteren wurden 40 Kubikcentim. der zur Polarisation bestimmten invertirten Lösung neutralisirt und auf 500 Kubikcentim. verdünnt. Der Titre der Kupferlösung wurde in der Weise gestellt, dass 6,512 Grm. Raffinade mit 5 Kubikcentim. Salzsäure bei 68° invertirt und von der auf 100 Kubikcentim. gebrachten Lösung ebenfalls 40 Kubikcentim. auf 500 Kubikcentim. verdünnt wurden. Elutionsfüllmasse IV. Prod.:

Direkte Polarisation	Zucker nach Clerget	Zucker durch Titration	Zucker nach Creydt	Raffinose	Reductionsverhältniss $\frac{T-Z_1}{R}$
58,4	52,7	51,0	49,3	5,80	0,29
59,9	55,1	54,9	52,3	4,84	0,54
61,1	54,9	53,3	51,2	6,31	0,33
58,6	53,3	53,9	50,2	5,35	0,69

Das durchschnittliche Reductionsvermögen der invertirten Raffinose, das des Zuckers = 1 gesetzt, wäre hier 0,46. — Die Frage, ob die grosse Menge der in den Elutionsprodukten neben Zucker vorkommenden polarisirenden Stoffe schon in der zur Verarbeitung gelangenden Melasse vorhanden sind oder erst im Verlauf der Fabrikation gebildet werden, verdient eine eingehende Prüfung.

Die Analyse verschiedener Rohzucker mittels Inversion gab nach E. O. v. Lippmann[1]) selbst bei Erstprodukten aus Fabriken ohne Melasseentzuckerung Differenzen mit der direkten Polarisation bis zu 0,5 Proc. Melasseuntersuchungen ergaben:

1) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1323.

Trocken-substanz	Polarisation	Wasser	Asche	Organisches	Inversion	Differenz
78,50	51,20	21,50	11,45	15,85	48,10	—3,10
78,90	48,80	21,10	10,35	19,75	47,50	—1,30
79,60	49,30	20,40	10,90	19,40	47,45	—1,85
80,42	49,40	19,58	10,75	20,27	47,26	—2,14
79,35	49,68	20,65	10,85	18,82	47,11	—2,27
79,30	49,30	20,70	11,00	19,00	48,00	—1,30
79,90	48,20	20,10	10,05	21,65	47,15	—1,05
80,10	48,12	19,90	9,98	22,00	47,00	—1,12
79,80	49,20	20,20	10,68	19,92	48,50	—0,70
80,15	47,10	19,85	11,82	21,23	46,02	—1,08
80,00	49,85	20,00	10,65	19,50	47,35	—2,50
79,45	47,15	20,55	9,88	22,42	46,55	—0,60

Obgleich diese Melassen aus gewöhnlichen, ohne jede Entzuckerung arbeitenden Fabriken herrühren, treten auch hier zuweilen sehr bedeutende, bis über 3 Proc. betragende Differenzen auf, während sich in anderen Fällen die Abweichungen kaum über die, auch bei festen Rohzuckern vorkommenden Beträge erheben; Regelmässigkeiten lassen sich auch hier nicht feststellen, und Unterschiede solchen Grades durch Beobachtungsfehler erklären zu wollen, dürfte überhaupt Niemandem beifallen.

Zur Melasseuntersuchung nach dem Inversionsverfahren werden nach F. Strohmer und J. Cech[1]) 69,46 Grm. Melasse unter Zusatz von 25 Kubikcentim. Bleiessig zu 200 Kubikcentim. gelöst, nach dem Mischen filtrirt und vom Filtrat 37,5 Kubikcentim. mit einer auf dieses Volumen geaichten Pipette abgemessen, in ein 100-Kubikcentim.-Kölbchen gebracht und mit kohlensäurefreiem, destillirtem Wasser auf 100 Kubikcentim. aufgefüllt und polarisirt, man erhält so *F*, die direkte Polarisation (*P*). Vom Filtrat werden weitere 75 Kubikcentim. mit einer auf dieses Volumen geaichten Pipette in ein zweites 100-Kubikcentim.-Kölbchen gebracht, mit einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefelsaurem Natron auf 100 Kubikcentim. aufgefüllt und nach dem Mischen abermals filtrirt, vom Filtrat werden dann 50 Kubikcentim. mit 25 Kubikcentim. Wasser und 5 Kubikcentim. Salzsäure von 1,188 spec. Gew. versetzt und in einem etwa 73° warmen Wasserbade in 2 bis 3 Minuten auf 67 bis 70° erwärmt und darauf unter stetem Umschwenken des Kölbchens 5 Minuten, und zwar nach Möglichkeit auf 69° erhalten und dann rasch auf 20° abgekühlt. Nach dem Abkühlen wird zur 100 Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und polarisirt. Sollte sich während der Inversion noch ein geringer Niederschlag gebildet haben, so ist derselbe selbstverständlich durch vorherige Filtration durch ein trockenes Filter zu entfernen. Die Polarisation wird in einem mit Kühlmantel versehenen Beobachtungsrohre bei constant bleibender Temperatur, und zwar nahe bei 20° ausgeführt. Man erhält so die Polarisation *J*. Der Zuckergehalt (*R*) wird dann berechnet

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 748.

nach der Formel $R = \frac{100\ S}{142,7 - \frac{1}{2}\ t}$, worin $S = P + J$, d. h. die Summe der Ablenkung vor und nach der Inversion, ohne Berücksichtigung der Vorzeichen, und t die Beobachtungstemperatur der invertirten Lösung in Graden Celsius bedeuten.

Den Gebrauch der Knochenkohle zur Entfärbung dunkler Zuckerlösungen für die Analyse bespricht eingehend E. Bauer[1]).

Die Bestimmung des Wassers im Rohrzucker soll nach Ch. Liesse[2]) durch Trocknen der Probe bei 60° in der Luftleere ausgeführt werden, da nach seiner Ansicht beim Erwärmen bis 110° bereits der organische Nichtzucker theilweise zersetzt wird.

H. Courtonne[3]) bestreitet diese Angabe; er hält die von Liesse beobachtete Gewichtsabnahme für zunehmende Entwässerungen. (Diese Frage lässt sich doch leicht entscheiden, wenn die beim Erwärmen auf 110° entweichenden Dämpfe über Kupferoxyd geleitet und dann auf Kohlensäure geprüft werden.)

Zuckerbestimmung durch alkoholische Gährung. Nach M. Jodlbauer liefern bei der alkoholischen Gährung im Mittel je 100 Grm.:

	Rohrzucker	Dextrose	Maltose krystallis.	Maltose wasserfr.
Alkohol	51,11	48,67	48,37	51,08
Kohlensäure	49,03	46,54	46,59	49,04
Bernsteinsäure und Glycerin .	3,96	3,71	3,74	3,95
Unbestimmte Stoffe	1,01	0,94	0,90	0,95
	105,11	99,86	99,60	105,02

Zur Zuckerbestimmung durch Gährung stellt man zunächst das Reductionsvermögen der Probe fest und berechnet dasselbe auf Invertzucker, Dextrose oder Maltose. Zum Gährversuch wendet man soviel der Probe an, als nach dem Reductionsvermögen 2 Grm. der betreffenden Zuckerart entsprechen würde. Die berechnete Menge wird in 25 Kubikcentim. Wasser gelöst; zu dieser Lösung gibt man 1 Kubikcentim. der Hayduck'schen Nährlösung (enthaltend 0,025 Grm. Monokaliumphosphat, 0,0085 Grm. krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und 0,02 Grm. Asparagin) und 1 Grm. einer frischen gereinigten, auf einer Thonplatte entwässerten Bierhefe. Die Gährung verläuft im Wasserstoffstrom bei 34°. — Es empfiehlt sich die Anstellung eines qualitativen Nebenversuches, welcher gestattet, den Endpunkt der Gährung festzustellen. Nach Verlauf von etwa 20 Stunden (bei Maltose oder Dextrose, bei Rohrzucker nach der doppelten Zeitdauer) überzeugt man sich mittels Hydrazin, ob im Nebenversuche der Zucker vollständig vergohren ist. Ist dies der Fall, so unterbricht man den Versuch in der Weise, dass man

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 385.
2) Journ. des fabr. de sucre 1887 Nr. 45.
3) Journ. des fabr. de sucre 1887 Nr. 48.

den Wasserstoffstrom abschliesst, die Gährflüssigkeit zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten im Kochen erhält. Hierauf wird noch während 20 Minuten Luft durch den Apparat geleitet. — Da die verschiedenen Zuckerarten bei der Gährung nicht die gleiche Menge Kohlensäure liefern, so muss man, wenn die zu untersuchende Probe Rohrzucker oder Maltose war, die erhaltene Kohlensäurezahl durch den Factor 49,04, war sie aber Dextrose, durch 46,54 dividiren. Man hat z. B. eine Probe zu untersuchen, welche unter anderen reducirenden Stoffen (Dextrinen) Maltose enthält und deren Reductionsvermögen auf Maltose berechnet 81,4 beträgt. Zur Vergährung wurde deshalb angewendet 2,58 Grm. Substanz. Die erhaltene Kohlensäuremenge betrug 0,9786 Grm.

$$49{,}04\ (CO_2) : 100{,}0\ (\text{wasserfreie Maltose}) = 0{,}9786 : x;$$
$$x = 1{,}99\ \text{Grm. Maltose.}$$
$$2{,}58 : 1{,}99 = 100 : x;\ x = 77{,}13\ \text{Proc. wasserfreie Maltose.}$$

Zur Aschenbestimmung im Rohzucker empfiehlt F. Strohmer[1]) den Wiesneg'schen Thonmuffelofen. Derselbe besteht aus einer Muffel aus feuerfestem Thon, deren Wände 3,5 Millim. dick sind und die von hinten geschlossen ist. Der Boden derselben ist 12 Centim. breit und 15,5 Centim. lang, und ist die Muffel von einem starken Thonmantel umgeben, welcher etwa 2 bis 3 Centim. von jener absteht und in einem Schornstein ausmündet; die Flamme, welche von 5 Bunsenbrennern, die zu einem sogenannten Processionsbrenner vereinigt sind, geliefert wird, umspült so die ganze Muffel und erhitzt dieselbe auf diese Weise an allen Stellen ganz gleichmässig. In einer solchen Muffel haben ganz gut vier Platinschälchen im Durchmesser von 6 Centimeter und 2,5 Centim. Höhe Platz, und können in jedem der letzteren 5 bis 6 Grm. Zucker bei mittlerer Rothglut in 1 bis $1^1/_2$ Stunde vollkommen und ohne jeden Verlust durch Uebersteigen verascht werden.

Zuckerrüben und Rübenblätter enthalten nach E. O. v. Lippmann[2]) sehr oft Borsäure. Schlempekohle enthält Vanadin, seine Anwesenheit macht sich durch auffällige Färbungen (meist blau oder blaugrau) bemerklich, und der Procentgehalt der Schlempekohle an diesem Stoff kann kein allzu geringer sein, da es Lippmann (schon vor etwa 8 Jahren) gelang, aus ausgesuchten Stücken, nach dem von Fresenius angegebenen Verfahren, 1,5 Grm. reines vanadinsaures Natrium abzuscheiden. Auch an den Schlempekohlen der Rositzer Zucker-Raffinerie sind die oben erwähnten Färbungen schon wiederholt beobachtet worden; genauere quantitative Bestimmungen liegen indess noch nicht vor, auch ist nicht festgestellt, in welcher Verbindungsform das Vanadium vorhanden ist. Von anderen metallischen Elementen finden sich Mangan, Cäsium und Kupfer spurenweise in der Asche von Rüben und Rübenblättern.

Handelsgebräuche für Zuckeranalysen in Belgien[3]).

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 265.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3492.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1525.

3. Zucker aus Rohr, Sorghum und Ahorn.

Bei der Diffusion des Zuckerrohres in Wonopringo, Java, wird der Kalk mit in die Diffusionsgefässe gegeben; der Saft wird unmittelbar in die Verdampfapparate gebracht. Die Schnitzel werden ausgepresst und unter den Dampfkesseln verbrannt [1]).

Die Diffusion des Zuckerrohres bewährt sich nach Golding [2]) auch in Louisiana.

Zuckerfelder in Guatemala liefern nach A. Desfemmes [3]) für 1 Hektar im Mittel 80 bis 90 Tonnen Zuckerrohr mit etwa 15 Proc. d. h. 12 bis 12,5 Tonnen Zucker. Das gewonnene Zuckerrohr enthält:

	gewöhnl.	gut
Zuckergehalt	14,51	19,62
Saftgehalt	90	93
Zuckergehalt des Saftes	15,78	21,80

Zusammensetzung des eingekochten Saftes:

Zucker	74	bis 86
Wasser	8	„ 7
Organische Stoffe	16	„ 4
Asche	1,5	„ 1,4
Nichtkrystallisirbares	6	„ 2

Ein Zuckergehalt von 19 Proc. ist nichts Aussergewöhnliches. Das Rohr muss indessen eine Höhe von 0,8 bis 1 Meter haben und kann nur alle 14 bis 15 Monate geschnitten werden. Man erntet aber meistens das Rohr alle Jahre und dann mit einem Zuckergehalte von 14 bis 15 Proc.

Das Diffusionsverfahren für Zuckerrohr in Brasilien wird beschrieben [4]).

Die Schneidmaschine für Zuckerrohr von L. Bon wird von Marillier [5]) empfohlen.

Die Sorghumzuckerfabrikation soll nach M. Swenson und E. B. Cowgill [6]) für die Vereinigten Staaten sehr aussichtsvoll sein, während nach H. W. Wiley [7]) Sorghum viel weniger vortheilhaft ist als Rohr und Rübe. Derselbe empfiehlt bei der Diffusion von Sorghum die Schnitte zunächst mit Kalkpulver zu mischen.

Der Sorghumanbau in New-Jersey soll nach Cone [8]) Erfolge versprechen.

---

1) Journ. des fabr. de sucre 1888 S. 40.
2) Sucar cane 1888 S. 146.
3) Sucrer. indig. 1888 S. 275.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 379.
5) Annal. industr. 1888 S. *223.
6) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 537; Wochenschrift f. Rübenzucker 1888 S. 226.
7) Deutsche Zuckerindustrie 1888 S. 1323; Journ. des fabr. de sucre 1888 S. 48.
8) Sucar cane 1888 S. 90.

Ahornzucker[1]). Es gibt in Delaware und Otsego Zuckergärten mit 2000 bis 5000 Bäumen, aus welchen in günstigen Jahren 25 bis 60 Hektokilogrm. Zucker oder die entsprechenden Mengen Syrup gewonnen werden. In manchen älteren Zuckergärten gibt es Bäume, welche durch hundert und mehr Jahre jährlich angezapft worden sind. Die Güte dieser Ergebnisse schwankt sehr zwischen dem ganz primitiv erzeugten schmutzig braunen bis zu dem reinen und nahezu weissen Zucker. Die erwähnte Gegend sendet in guten Jahren, in der Form von Zucker und Syrup, annähernd 1000 Tonnen zu Markte.

Speisesyrupe hatten nach F. Strohmer[2]) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Wasser	25,87	28,96	25,97	25,72	22,45
Rohrzucker (Clerget)	41,91	41,31	39,60	37,30	52,45
Invertzucker	7,09	10,32	10,44	12,94	0,47
Optisch-inactiver Zucker	18,41	11,24	17,90	8,73	0,00
Asche	3,75	5,07	4,68	6,94	9,74
Organ. fremde Stoffe (Differenz)	2,97	3,10	1,41	8,37	14,89

Als optisch-inactiver Zucker ist hier ein solches Gemenge von Glykose und Invertzucker zu betrachten, in welchem die Rechtsdrehung jener durch die Linksdrehung des letzteren aufgehoben wird. Die Proben I bis IV waren Colonialmelassen, der österreichische Syrup V dagegen offenbar Rübenmelasse.

Der reducirende Zucker in indischen Zuckern ist nach P. Mehne[3]) Glykose, welche aus dem Zuckerrohrsaft in den Zucker übergeht, deren Wirkung aber durch gleichzeitig bei der Fabrikation entstehende geringe Mengen Invertzucker aufgehoben wird.

4. Sonstige Zucker.

Zur Kenntniss der Zuckergruppe. E. Fischer und J. Tafel[4]) haben α-Acrose hergestellt, die erste synthetische Zuckerart der Hexanreihe, welche mit Hefe gährt. Sie liefert ferner, wie die Untersuchung des Acrosons lehrte, alle die charakteristischen Reactionen der natürlichen Zuckerarten Dextrose, Lävulose und Galactose. Sie unterscheidet sich von denselben nur durch die optische Inactivität. — Durch diese Beobachtungen wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die α-Acrose, gerade so wie die natürlichen Zuckerarten, eine normale Kohlenstoffkette enthält, und dass dieselbe durch Zusammentritt von zwei Molecülen Glycerinaldehyd entsteht. — Damit wäre der erste erfolgreiche Schritt für die Synthese der wichtigeren Zuckerarten ge-

1) The Produce Mark. Rev.; Wochenschrift f. Rübenzucker 1888 S. 302.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 759.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 755.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1889 S. 97.

than. Mit den Versuchen, aus inactiver Acrose durch Pilzgährung einen optisch activen Zucker zu bereiten, sind die Verf. beschäftigt.

Die Verbindungen des Phenylhydrazins mit Zuckerarten untersuchte E. Fischer[1]), — H. v. Pechmann[2]) die Osazone, — H. Schiff[3]) die Verbindungen der Zuckerarten mit Aldehyden und Acetonen.

Die Constitution der Sorbinose erörtern H. Kiliani und C. Scheibler[4]).

Zum Nachweis der Dextrose verwenden R. Gans und B. Tollens[5]) die Bildung von Zuckersäure. Es wurden 5 Grm. Dextrose mit 30 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme zum dicken Syrup eingedampft. Der Syrup wurde wieder in 20 Kubikcentim. Wasser gelöst und diese Lösung in der Wärme vorsichtig mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Ein grösserer Ueberschuss von Alkali ist zu vermeiden, da derselbe nachtheilig wirkt. Sodann setzte man etwas Essigsäure zu, dampfte zum Syrup ab und versetzte mit noch einigen Tropfen Essigsäure. Es schied sich bald darauf das saure zuckersaure Kalium ab. Dasselbe wurde auf poröses Porzellan gebracht, hierauf wieder in wenig Wasser gelöst und nach dem Auskrystallisiren abermals auf poröses Porzellan gebracht und hier mittels eines Verstäubungsapparates mit etwas Wasser übersprüht. Dies wurde so oft wiederholt, bis das saure zuckersaure Kalium vollkommen frei von Oxalsäure war, welche sich immer bei den Oxydationen bildete. — Um nun die Zuckersäure als solche leicht zu erkennen, wurde das Silbersalz hergestellt, indem man das saure zuckersaure Kalium abermals in Wasser auflöste, mit Ammoniak neutralisirte und eine Höllensteinlösung, welche das $1^1/_2$-fache Gewicht des sauren zuckersauren Kaliums an salpetersaurem Silber enthielt, hinzusetzte. Bei tropfenweisem Zusatz erfolgt zuerst kein Niederschlag, da sich anfangs wohl ein lösliches Doppelsalz bildet. Bei weiterem Zusatz fällt jedoch das neutrale zuckersaure Silber, $Ag_2C_6H_8O_8$, als ein milchiger bei längerem Umrühren pulverig werdender Niederschlag aus. — Weitere Versuche ergaben, dass Raffinose aus Galactose, Lävulose und Dextrose zusammengesetzt ist.

Die Moleculargrösse von Arabinose und Xylose oder Holzzucker bestimmten B. Tollens, F. Mayer und H. Wheeler[6]) mittels Raoult's Gefrierverfahren; die Versuche ergaben für Dextrose die Zahl 188,7, für Arabinose 155,1, für Holzzucker 154,1, so dass also für Holzzucker genau dasselbe wie für Arabinose gefunden ist. Hiernach gehören Holzzucker und Arabinose zusammen, sie sind die bisher einzigen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 988, 1805 u. 2631.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2751.
3) Liebig's Annal. 244 S. 19.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3276.
5) Inauguraldissert., Göttingen 1888.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 3508.

Glieder einer Reihe von nach $C_5H_{10}O_5$ zusammengesetzten glykoseartigen Verbindungen, welche Penta-Glykosen genannt werden mögen.

Moleculargewichtsbestimmungen der Kohlenhydrate nach dem Raoult'schen Verfahren stimmen nach H. T. Brown und G. H. Morris[1]) mit folgenden Formeln:

Dextrose, $C_6H_{12}O_6$
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$
Invertzucker, $C_6H_{12}O_6$
Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$
Arabinose, $C_5H_{10}O_5$
Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$
Manitol, $C_6H_{14}O_6$.

Lävulose und Invertzucker. Nach M. Hönig und L. Jesser[2]) kann Lävulose sowohl im wasserfreien als auch im wasserhaltigen Zustande leicht krystallisirt erhalten werden. Der letzteren kommt die Zusammensetzung $2(C_6H_{12}O_6) + H_2O$ zu. Das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Lävulose beträgt bei 20° — 113,963 und ändert sich in wässerigen Lösungen sowohl mit der Concentration als auch der Temperatur. Die Abhängigkeit des optischen Ablenkungsvermögens von dem Procentgehalte an Lösungsmittel wird bei t = 20° durch die Gleichung

$$(a)_D^{20} = -113,9635 + 0,25831\ q,$$

jene von der Temperatur durch

$$(a)_D^t = -a + 0,67142\ t$$

ausgedrückt. Das Reductionsvermögen des Fruchtzuckers gegen alkalische Kupferlösung ist für alle Concentrationen bis zu 1 Proc. bei einer Kochdauer von 2 Minuten kleiner als das der Dextrose, und die reducirte Kupfermenge (y) wird aus der angewendeten Zuckermenge (x) durch die Gleichung

$$y = -5,372 + 1,91\,856\ x - 0,0\,007\,605\ x_2$$

gefunden. Das specifische Gewicht der wasserfreien Lävulose ist bei 17,5° = 1,6691. — Invertzucker besteht aus gleichen Theilen wasserfreier Lävulose und Dextrose.

A. Herzfeld[3]) macht Bemerkungen dazu, indem er sich gegen den Vorwurf verwahrt, dass die von ihm untersuchte Lävulose nicht rein gewesen sei.

Versuche über Lävulose von H. Winter[4]) ergaben: Die specifische Drehung der Lävulose in 20proc. wässeriger Lösung beträgt bei 20° — 71,4°. — Darstellungsweise der Lävulose und Ausgangsmaterial haben keinen Einfluss auf die Drehung, welcher den Unterschied zwischen

1) Journ. Chem. Soc. 53 S. 610.
2) Monatsh. f. Chemie 1888 S. 562; Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 740.
3) Liebig's Annal. 244 S. 274; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1888 S. 1040.
4) Liebig's Annal. 244 S. 295.

den älteren und neueren Zahlen für dieselbe erklären könnte. — Lävulose lässt sich bei 50° im Vacuum unzersetzt trocknen und zeigt dann die Formel $C_6H_{12}O_6$. — Das Drehvermögen der Lävulose wird durch Alkohol stark vermindert, das der Dextrose ein wenig erhöht. — Die specifische Drehung reiner, wasserfreier Lävulose in 100proc. Alkohol bei $p = 7{,}78$ beträgt — 47°. — Ein Gemisch gleicher Theile Dextrose und Lävulose zeigt nicht die optischen Eigenschaften des Invertzuckers. — Die Lävulose gibt mit Metalloxyden bezüglich Salzen folgende Verbindungen: $C_6H_{12}O_6Ca(OH)_2 + 2$ bis $5H_2O$; $(C_6H_{12}O_6CaO)_3H_2O$; $C_6H_{12}O_6 2(PbO.H_2O)$; $(C_6H_{12}O_6)_3 + 11PbO + 4H_2O$; $C_6H_{12}O_6 . 2PbCl_2$; $C_6H_{12}O_6 . 3PbN_2O_6$. — 2 Th. Lävulose liefern mit 1 Th. Dextrosehydrat eine krystallisirte Verbindung. — Invertzucker besteht wahrscheinlich aus 4 Th. Lävulose und 3 Th. Dextrosehydrat. — Lävulose bildet ein Alkoholat $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$ (halbfeste, undurchsichtige Paste); eine Acetylverbindung war nicht erhältlich. — Die rohrzuckerähnliche, krystallisirte, hygroskopische Lävulose ist vielleicht eine leicht zersetzbare Alkoholverbindung.

Die Bildung von Lävulinsäure ist nach C. Wehmer und B. Tollens [1]) eine Reaction aller wahren Kohlehydrate.

Das Drehvermögen der Lävulose hängt nach E. Jungfleisch und L. Grimbert [2]) von der Temperatur, der Stärke der Lösung und dem Alter derselben ab.

Invertzuckerbestimmung. Nach R. Geduldt [3]) werden 30 Kubikcentim. einer Seignettesalzlösung, welche 173 Grm. Seignettesalz und 125 Grm. Kalihydrat in 500 Kubikcentim. Wasser enthält, mit 30 Kubikcentim. Kupfersulfatlösung (34,6 Grm. in 500 Kubikcentim. Wasser) in einem 250 Kubikcentim. fassenden Kochkolben zum Sieden erhitzt, dann 25 Kubikcentim. der Zuckerlösung, welche nicht mehr als 1 Proc. Invertzucker enthält, zugefügt. Der Kolben wird nun von der Flamme entfernt und mit einem Kautschukstopfen mit Glasrohr verschlossen, welches durch einen Schlauch mit einer Klemme verschlossen ist. Nachdem der Kolben durch Wasser rasch abgekühlt ist, lässt man durch den Schlauch und die Röhre mit Hülfe des Luftdrucks 30 bis 35 Kubikcentim. Ammoniumsulfatlösung (300 Grm. Sulfat im Liter) und dann 30 Kubikcentim. ammoniakalische Silberchlorürlösung in den Kolben fliessen, wobei der Eintritt der Luft möglichst zu verhindern ist. Der Kolben wird geschlossen und geschüttelt. Zur Herstellung der Silberlösung werden 50 Grm. Silbernitrat durch Salzsäure ausgefällt, das Chlorsilber wird in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst und bis 500 Kubikcentim. aufgefüllt. — Nach einigen Minuten ist die Reduction beendet. Das durch Zucker gebildete Kupferoxydul hat sich nach der Gleichung: $Ag_2Cl_2 + Cu_2O = Ag_2 + CuO + CuCl_2$ wieder oxydirt und eine entsprechende Menge Silber niedergeschlagen. Man entfernt

1) Liebig's Annal. 244 S. 314.
2) Compt. rend. 107 S. 390; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 530.
3) Monit. scientif. 1888 S. 82.

nun den Stopfen und versetzt die Flüssigkeit, um das dem Silber äquivalente Chlor titriren zu können, so lange mit Schwefelsäure von 20 bis 25° B., bis eine schwach saure Reaction eintritt, wobei jedoch durch fortwährendes Abkühlen dafür Sorge zu tragen ist, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Man füllt nun z. B. bis zu 300 Kubikcentim. auf und titrirt 30 Kubikcentim. in bekannter Weise mit einer Silbernitratlösung, welche 47,22 Grm. im Liter enthält; 100 Kubikcentim. dieser Lösung entsprechen 3 Grm. Silber.

Statistik.

Produktion und Besteuerung des inländischen Rübenzuckers im deutschen Zollgebiet, sowie Einfuhr und Ausfuhr von Zucker im Betriebsjahr 1887/88. Wie in den Vorjahren sind die Ergebnisse der Melasse-Entzuckerung sowohl bei der Angabe der Füllmasse und der daraus hergestellten festen Zuckerprodukte, wie auch bei der Nachweisung der gewonnenen Melassemengen berücksichtigt, bei der letzteren derart, dass neben der im Betriebsjahre gewonnenen nicht entzuckerten nur die bei der Entzuckerung rückständig gebliebene Melasse (die sogenannte Restmelasse) angeschrieben ist. Dabei ist die gesammte im Laufe des Betriebsjahres zur Entzuckerung gelangte Melassemenge in Betracht gezogen, also auch diejenige, welche aus Vorjahren stammte oder von anderen Fabriken angekauft worden war. Nur sind die in besonderen (nicht mit Rübenverarbeitung verbundenen) Melasse-Entzuckerungsanstalten, sowie die in Raffinerien aus verarbeiteter Melasse gewonnenen Zuckerprodukte nachstehend nicht mit nachgewiesen; diese müssen daher, wenn die aus der Rüben-Verarbeitung und Melasse-Entzuckerung hervorgegangene Zuckerproduktion vollständig ermittelt werden soll, den in nachstehenden Uebersichten und Tabellen als erzeugt nachgewiesenen Zuckermengen noch zugesetzt werden [1]).

In Folge der Vorschrift in Ziffer 18 der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 1. Juli 1886 (N. Zeitschr. f. Rübenz. 17. S. 58), welche durch Bundesrathsbeschluss vom 7. Juli 1887 (N. Ztschr. f. Rübenz. 19. S. 37) auch für 1887/88 entsprechende Anwendung gefunden hat, sind im Reichsanzeiger und in der N. Zeitschr. f. Rübenz. für die einzelnen Monate des Betriebsjahres Nachweisungen über den Betrieb der Rübenzuckerfabriken, Zuckerraffinerien und Melasse-Ent-

1) Nach den monatlichen Betriebsnachweisungen, welche inzwischen einige Berichtigungen erfahren haben, sind in selbstständigen Melasse-Entzuckerungsanstalten aus 916870 Hektokilogrm. Melasse unter Einwurf von 84398 Hektokilogrm. Rohzucker und 13759 Hektokilogrm. Consumzucker dargestellt worden: 286021 Hektokilogrm. Consumzucker und 160065 Hektokilogrm. Rohzucker (Nachprodukt). Diese Produktion entspricht, wenn der Consumzucker im Verhältniss von 90 : 100 umgerechnet, und der Einwurf abgezogen wird, einem Gewinn von 378180 Hektokilogrm. Rohzucker aller Produkte. In Raffinerien sind 250858 Hektokilogrm. Melasse verarbeitet worden.

Uebersicht über die Produktion und die

Verwaltungsbezirke	Die Rübenzucker-Fabriken:							
	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen aus den zerkleinerten Rüben den Saft mittels			Im Betriebsjahre 1887/88	
		Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Pressverfahrens	Maceration	Diffusion	hielten sie 12stündige Arbeitsschichten (Zahl)	verarbeiteten sie an Rüben Hektokil.
Preussen.								
Prov. Ostpreussen	3	45	574	—	—	3	392	**456 060**
Prov. Westpreussen	17	193	3 210	—	—	17	2 559	**4 097 909**
Prov. Brandenburg	12	147	1 659	—	—	12	1 658	**1 515 176**
Prov. Pommern	8	82	1 383	—	—	8	1 192	**1 499 392**
Prov. Posen	15	199	3 484	—	—	15	2 070	**3 946 560**
Prov. Schlesien	56	639	9 100	2	—	54	8 053	**8 055 529**
Prov. Sachsen	123	1298	14 977	—	—	123	21 688	**23 007 417**
Dazu die Fürstl. Schwarzb. Unterherrschaften	3	30	421	—	—	3	361	**384 358**
Prov. Schleswig-Holstein	4	41	714	—	—	4	371	**431 812**
Prov. Hannover	44	502	6 751	—	—	44	5 844	**7 665 034**
Prov. Westfalen	5	58	935	—	—	5	648	**995 838**
Prov. Hessen-Nassau	4	36	529	—	—	4	567	**730 135**
Prov. Rheinland	11	132	3 238	—	—	11	1 743	**2 900 921**
Zusammen Preussen	305	3402	46 975	2	—	303	47 146	**55 686 136**
Bayern	1	10	290	—	—	1	88	**106 100**
Sachsen	3	39	860	—	—	3	358	**520 070**
Württemberg	5	54	692	—	—	5	500	**489 098**
Baden	1	9	200	—	—	1	184	**230 975**
Hessen	3	31	515	—	—	3	437	**544 453**
Mecklenburg	5	61	929	—	—	5	738	**1 415 696**
Thüringen, einschliessl. der Grossh. S. Aemter Allstedt und Oldisleben	6	77	1 049	—	—	6	862	**1 099 252**
Braunschweig	32	285	3 289	—	1	31	4 692	**5 409 364**
Anhalt	30	324	3 526	1	—	29	4 851	**4 138 462**
Ueberh. i. deutschen Zollgeb.	391	4292	58 325	3	1	387	59 856	**69 639 606**
Darunter Fabriken mit Diffusionsverfahren	387	4267	58 108	—	—	387	59 067	**69 362 314**
Darunter Fabriken mit anderen Verfahren	4	25	217	3	1	—	789	**277 292**
Dagegen im Vorjahre überh.	401	4276	58 770	3	1	397	72 593	**83 066 712**

Ausser den nachgewiesenen Rübenmengen und einem Theil der im Laufe der Betriebsjahre gewonnenen Melassemengen sind zur Herstellung der angegebenen Zuckerprodukte an Melasse, welche aus dem Vorjahre stammte oder aus anderen Fabriken angekauft war, mitverarbeitet worden: 1) in Ostpreussen 16 855 Hektokilogrm., 2) in Westpreussen 35 751 Hektokilogrm., 3) in Brandenburg 2478 Hektokilogrm., 4) in Posen 6455 Hektokilogrm., 5) in Schlesien 142 112 Hektokilogrm., 6) in Sachsen 299 914 Hekto-

Besteuerung des inländischen Rübenzuckers. 1887/88. (Vgl. J. 1887. 952.)

Aus den versteuerten Rüben sind gewonnen an Füllmasse (eingekochtem krystallisirbarem Saft) netto Hektokilogr.	Aus der Füllmasse sind erzielt worden: Rohzucker aller Produkte Hektokilogr.	Saftmelis Hektokilogr.	Melasse Hektokilogr.	Der Saftmelis nach dem Verhältniss von 100 zu 125 auf Rohzucker aller Produkte reducirt, ergibt Hektokilogr.	Gibt zusammen Rohzucker aller Produkte Hektokilogr.
67 433	41 037	10 944	14 554	13 680	(1 54 717
600 549	456 534	18 166	91 965	22 708	(2 479 242
246 175	180 051	14 526	48 638	18 157	(3 198 208
230 293	193 568	33	32 475	41	193 609
609 276	467 904	30 614	99 166	38 268	(4 506 172
1 345 672	963 321	88 167	218 879	110 209	(5 1 073 530
3 875 199	3 057 586	53 690	624 955	67 113	(6 3 124 699
57 329	46 378	—	10 564	—	46 378
60 427	49 593	30	11 256	38	49 631
1 178 196	973 770	90	217 926	112	(7 973 882
135 697	108 831	96	26 965	120	108 951
108 391	80 561	—	23 969	—	80 561
489 446	370 698	15 755	77 313	19 693	(8 390 391
9 004 083	6 989 832	232 111	1 498 625	290 139	(9 7 279 971
16 244	13 194	—	3 470	—	13 194
81 675	47 485	18 629	15 461	23 286	70 771
77 676	59 448	—	19 435	—	59 448
33 463	26 109	—	7 506	—	26 109
85 369	68 479	—	15 705	—	68 479
218 666	183 093	—	28 226	—	183 093
186 765	144 463	—	26 751	—	(10 144 463
836 924	688 498	—	109 555	—	(11 688 498
698 425	572 958	—	105 635	—	(12 572 958
11 239 290	8 793 559	250 740	1 830 369	313 425	(13 9 106 984
11 196 324	8 759 069	250 740	1 822 892	313 425	9 072 494
42 966	34 490	—	7 477	—	34 490
12 459 832	9 458 305	318 378	2 158 872	397 973	9 856 278

...logrm., 7) in Hannover 28 679 Hektokilogrm., 8) in Rheinland 67 267 Hektokilogrm., 9) zusammen ... Preussen rund 600 000 Hektokilogrm. gegen 486 000 Hektokilogrm. im Vorjahre, 10) in Thüringen ...659 Hektokilogrm., 11) in Braunschweig 8606 Hektokilogrm., 12) in Anhalt 21 541 Hektokilogrm., 13) im ...nzen Zollgebiet rund 682 000 Hektokilogrm. gegen 580 500 Hektokilogrm. im Vorjahre.

Darnach haben sich die Betriebsresultate in folgender Weise gestaltet:

Verwaltungsbezirke	Es wurden geerntet auf 1 Hektar Rüben	An Rüben wurden in jeder 12stündigen Arbeitsschicht durchschnittlich verarbeitet	Aus 100 Kilogrm. versteuerten Rüben wurden gewonnen: Füllmasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse	Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden erzielt: Rohzucker aller Produkte	Melasse	Zur Darstellung von 1 Hektokilogr. Rübenzucker sind an Rüben erfordert worden
	Hkg.	Hektokg.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Kilogr.	Hektokg.
Preussen.								
Prov. Ostpreussen	—	1163	14,79	12,00	3,19	81,14	21,58	8,34
Prov. Westpreussen	250	1601	14,66	11,70	2,24	79,80	15,31	8,55
Prov. Brandenburg	249	914	16,25	13,08	3,21	80,52	19,76	7,64
Prov. Pommern	256	1258	15,36	12,91	2,17	84,07	14,10	7,74
Prov. Posen	205	1907	15,44	12,83	2,51	83,08	16,28	7,80
Prov. Schlesien	215	1000	16,70	13,32	2,72	79,78	16,27	7,50
Prov. Sachsen	274	1061	16,84	13,58	2,72	80,63	16,13	7,36
Dazu Schwarzburg. Unterherrschaften	229	1065	14,92	12,06	2,75	80,90	18,43	8,29
Prov. Schlesw.-Holstein	214	1164	13,99	11,49	2,61	82,13	18,63	8,70
Prov. Hannover	273	1312	15,37	12,71	2,84	82,66	18,50	7,87
Prov. Westfalen	236	1537	13,63	10,94	2,71	80,29	19,87	9,14
Prov. Hessen-Nassau	254	1288	14,85	11,04	3,28	74,32	22,11	9,06
Prov. Rheinland	277	1664	16,87	13,46	2,66	79,76	15,80	7,43
Durchschnitt f. Preussen	266	1181	16,17	13,07	2,69	80,85	16,64	7,65
Bayern	—	1206	15,31	12,44	3,27	81,22	21,36	8,04
Sachsen	224	1453	15,70	13,61	2,97	86,65	18,93	7,35
Württemberg	198	978	15,88	12,16	3,97	76,53	25,02	8,23
Baden	250	1255	14,49	11,30	3,25	78,02	22,43	8,85
Hessen	224	1246	15,68	12,58	2,88	80,22	18,40	7,95
Mecklenburg	262	1918	15,45	12,93	2,00	83,73	12,91	7,73
Thüringen einschliessl. Allstedt u. Oldisleben	243	1275	16,99	13,14	2,43	77,35	14,32	7,61
Braunschweig	283	1153	15,47	12,73	2,02	82,27	13,09	7,86
Anhalt	240	853	16,88	13,85	2,55	82,04	15,12	7,22
Durchschnitt v. ganzen Zollgebiet überhaupt	264	1163	16,14	13,08	2,63	81,03	16,29	7,65
Darunter in Fabriken mit Diffusionsverfahr.	264	1174	16,14	13,08	2,63	81,03	16,28	7,65
Darunter in Fabriken mit anderen Verfahren	255	351	15,49	12,44	2,69	80,27	17,40	8,04
Dagegen im Vorjahr überhaupt	300	1144	15,00	11,87	2,60	79,10	17,33	8,43

Durchschnittspreise von Zucker.

Nach den Ermittelungen der Handelscorporationen	Aug. 1887 Mark	Sept. 1887 Mark	Oct. 1887 Mark	Nov. 1887 Mark	Dec. 1887 Mark	Jan. 1888 Mark	Febr. 1888 Mark	März 1888 Mark	April 1888 Mark	Mai 1888 Mark	Juni 1888 Mark	Juli 1888 Mark	Durchschnittl. 1887/88 Mark	Durchschnittl. im gl. Zeitr. 1886/87 Mark
Rohzucker — 1 Hektokilogrm.														
Braunschweig; Korn-, Basis 96 Proc. Polarisation .	44,28	44,08	41,95	44,04	48,44	49,48	48,55	48,46	47,40	45,42	46,21	47,68	46,33	41,27
Halle a/S.; 96 Proc. Polarisation	44,30	44,25	42,10	44,10	48,55	49,75	48,55	48,80	47,45	45,45	46,10	47,70	46,38	41,26
Köln; heller Korn- von 96 Proc. Polarisation .	46,70	46,17	44,22	46,56	51,00	52,15	50,92	50,70	49,75	47,72	48,27	49,90	48,67	43,53
Magdeburg; I. Produkt, Korn-, 96 Proc. Polarisation	44,48	44,15	41,88	44,21	48,53	49,79	48,43	48,46	47,44	45,61	46,05	47,62	46,39	41,29
Ohne Sack, netto Tara, 3 Monat Ziel.														
Raffinade — 1 Hektokilogrm.														
Braunschweig; ff. Melis (Brot)	57,00	56,75	56,15	56,10	60,33	62,50	61,38	60,40	59,75	58,25	58,00	58,50	58,76	53,36
Halle a/S.; fein (Brot) . .	57,50	56,80	55,00	56,05	59,70	60,95	60,25	59,90	58,60	56,85	57,60	58,45	58,14	53,08
Köln; mit kleinen Etiquets	56,80	56,75	55,50	57,50	62,25	63,75	61,60	61,37	60,12	58,20	58,75	60,62	59,43	54,48
Magdeburg; fein (Brot) .	57,75	—	54,00	54,93	58,25	60,00	60,00	58,95	58,44	57,38	57,30	57,75	57,70	52,64

Braunschweig, Halle, Stettin ohne Fass, Papier für Zucker, 3 Monat Ziel; Köln, Magdeburg ohne Fass, Papier für Zucker, 2 Monat Ziel.

Betriebsresultate der Zuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets.

Betriebs-Jahre	Aus den versteuerten Rüben wurden gewonnen und hieraus: Rohzucker aller Produkte	Melasse	Aus 100 Kilogrm. versteuerter Rüben wurden gewonnen: Füllmasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse	Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden gewonnen: Rohzucker aller Produkte	Melasse	Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker waren an Rüben erforderlich
	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	100 Kilogrm.
1871/72	1 864 419	638 917	11,68	8,28	2,84	70,89	24,29	12,07
1872/73	2 625 511	915 887	11,68	8,25	2,88	70,65	24,65	12,11
1873/74	2 910 407	1 058 183	11,68	8,25	3,00	70,62	25,68	12,12
1874/75	2 564 124	976 028	13,35	9,30	3,54	69,67	26,52	10,75
1875/76	3 580 482	1 339 524	12,08	8,60	3,22	71,21	26,64	11,62
1876/77	2 894 227	1 111 011	11,42	8,15	3,13	71,37	27,40	12,27
1877/78	3 780 091	1 228 128	12,60	9,24	3,00	73,32	23,82	10,82
1878/79	4 261 551	1 336 515	12,45	9,21	2,89	73,96	23,20	10,86
1879/80	4 094 152	1 813 709	11,54	8,52	2,73	73,85	23,70	11,74
1880/81	5 559 151	1 649 842	11,69	8,79	2,61	75,19	22,32	11,37
1881/82	5 997 222	1 508 129	12,34	9,56	2,40	77,48	19,48	10,46
1882/83	8 819 953	1 963 047	12,50	9,51	2,24	76,08	17,95	10,51
1883/84	9 401 093	2 079 781	13,65	10,54	2,33	77,25	17,09	9,49
1884/85	11 230 303	2 596 997	13,93	10,79	2,50	77,52	17,93	9,26
1885/86	8 081 049	1 801 775	14,51	11,43	2,55	78,78	17,56	8,75
1886/87	9 856 278	2 158 872	15,00	11,87	2,60	79,10	17,33	8,48
1887/88	9 106 984	1 830 369	16,14	13,08	2,63	81,03	16,29	7,65

zuckerungsanstalten veröffentlicht worden. Die aus diesen Nachweisungen für das ganze Betriebsjahr sich ergebende Zuckerproduktion der Rübenzuckerfabriken kann nun mit der vorstehend verzeichneten aus dem Grunde nicht genau übereinstimmen, weil die Anschreibung etwas verschieden war. Denn in den monatlichen Betriebsnachweisungen wird der jeweilige Zuckergewinn angeschrieben ohne Rücksicht darauf, ob die Verarbeitung der Materialien, denen derselbe entstammte, im Betriebsjahr 1887/88 oder in das Vorjahr gefallen war.

Die technischen Aenderungen, welche für das Betriebsjahr 1887/88 in den Rübenzuckerfabriken eingerichtet worden sind, beziehen sich hauptsächlich auf Verbesserungen der Heiz- und Verdampfvorrichtungen, sowie auf das Scheide- und Filtrirverfahren. Die erstgedachten Verbesserungen bestanden darin, dass man den Retourdampf mehr ausnutzte, die Verdampffläche vergrösserte und die Apparate mehr als früher mit indirektem Dampfe bediente, wodurch eine wesentliche Ersparniss an Brennstoff erzielt worden sein soll. Bei der Reinigung der Rübensäfte kommt mehr und mehr die Schwefligsäure in Anwendung (vgl. S. 869), auch soll die mehrfach eingeführte wiederholte Behandlung der Säfte mit Kalk und Kohlensäure unter Benutzung von Filterpressen sich gut bewähren. Neben der Rübenverarbeitung haben während des Betriebsjahres 1887/88 167 Fabriken (im vorhergegangenen Jahre 137) aus der Melasse Zucker dargestellt, davon 84 mittels Osmoseverfahrens. Dieses Verfahren war, so lange die Zuckerpreise niedrig und die Melassepreise verhältnissmässig hoch standen, als zu wenig lohnend vielfach ausser Anwendung gekommen, ist aber im letzten Betriebsjahre von einer grösseren Zahl von Fabriken wieder aufgenommen worden, weil die Preise von Zucker und Melasse sich entsprechend günstiger gestaltet hatten (1886/87 hatten 55, 1885/86 78, 1884/85 79, 1883/84 115, 1882/83 124 und 1881/82 135 Fabriken mit diesem Verfahren gearbeitet). Das Elutionsverfahren ist in 48 Fabriken (1886/87 46, 1885/86 und 1884/85 51, 1883/84 46, 1882/83 50 und 1881/82 44), das Substitutionsverfahren in 9 (1886/87, 1885/86 u. 1884/85 10, 1883/84 13, 1882/83 8 und 1881/82 4), das Fällungsverfahren in 3 (1886/87 2, 1885/86 4, 1884/85 5, 1883/84 4, 1882/83 6 und 1881/82 4), das Ausscheidungsverfahren in 20 (1886/87 17, 1885/86 16, 1884/85 13 und 1882/83 2), die Strontianverfahren in 3 (1886/87, 1885/86, 1884/85 und 1883/84 je 4) und das neue Manoury-Verfahren in 1 Fabrik (1886/87 3, 1885/86 1) ausgeübt worden. Hiernach sind in den Fabriken mit Rübenverarbeitung 1887/88 folgende Melassemassen verarbeitet worden:

mittels der Osmose	689 544	Hektokilogrm.
„ Elution und Fällung	882 863	
„ Substitution	117 540	
„ Ausscheidung	398 896	
„ der Strontianverfahren	63 412	
„ anderer Verfahren	7 615	
Zusammen	2 159 870	

Der Stand der österreichischen Zuckerindustrie (vgl. J. 1887. 960) ergibt sich aus folgender Uebersicht:

1888/89		Böhmen	Mähren	Schlesien	Nieder-Oesterr.	Galizien	Ungarn	Zusammen
Zuckerfabriken	im Betrieb	138	49	9	3	1	13	213
	ausser Betrieb	8	—	—	—	—	2	1) 10
Raffinerien	im Betrieb	10	4	1	—	—	—	15
	ausser Betrieb	—	—	—	—	—	—	—
	Zusammen	156	53	10	3	1	15	238
Saftgewinnung	Diffusion	145	46	9	3	1	12	216
	Pressen	—	1	—	—	—	2	3
Melasse-Entzuckerung	Keine angegeben	—	—	—	—	—	—	36
	Osmose	110	39	10	2	1	9	171
	Elution	—	1	—	—	—	—	2) 1
	Steffen's Ausscheidung	—	2	—	—	—	—	3) 2
	Procédé Manoury	—	—	—	—	—	1	4) 1
	Strontian	2	—	—	—	—	—	5) 2
Erzeugniss	Ausschliesslich Rohzucker	109	32	6	1	—	3	151
	Rohzucker und weisse Waare	27	19	4	2	1	9	62
	Ausschliesslich weisse Waare	9	4	1	—	—	—	13
	Ausschliesslich Pilé	1	—	—	—	—	1	2

1) In Böhmen: Blatna, Girna, Josefstadt, Obora, Protiwin, Reichstadt, Trebowietitz, Wossow. In Ungarn: Csepregh, Hatvan. — 2) Bedihoscht. — 3) Chropin, Dolloplass. — 4) Diószegh. — 5) Dobrowitz, Pecek I.

Mehrere der ausser Betrieb befindlichen Zuckerfabriken dürften demnächst ganz aufgelassen werden. Seit dem Vorjahre sind in dem Adressenverzeichnisse die Fabriken: Konopist, Königsfeld, Malec, Raigern und Schlan als inzwischen aufgelöst entfallen.

Uebersicht der Rübenzuckerfabriken Frankreichs.

Betriebsjahr	Zahl der Fabriken mit Pressen	Diffusion	Vacuen zum Kornkochen	offenen Pfannen	Osmose	Zahl der im Betriebe befindlichen Fabriken	Saftstationen Zahl	Länge in Kilom.	Verarbeitete Rüben Hektokgr.	Gewonnener raffinirter Zucker Hektokgr.	Zucker aus Rübe im Durchschnitt	Gewonnener Zucker in Rohzucker ausgedrückt Hektokgr.	Rüben erforderlich zur Gewinnung eines Kilogrm. Rohzucker Kilogr.
1881/82	395	91	371	102	99	486	143	987	66 286 780	3 355 759	5,06	3 758 450	17,64
1882/83	285	111	388	98	109	497	142	1024	72 112 740	3 627 376	5,03	4 062 661	17,75
1883/84	346	137	386	89	115	483	137	982	73 109 230	4 060 076	5,55	4 547 285	16,10
1884/85	290	159	372	69	154	449	150	941	45 567 960	2 729 624	5,99	3 057 179	14,91
1885/86	244	169	362	48	221	413	112	879	33 854 390	2 650 845	7,83	2 968 946	11,40
1886/87	173	218	357	32	289	391	114	876	48 970 790	4 340 436	8,86	4 861 288	10,07

Gesammtproduktion von Rohr- und Rübenzucker i. J. 1887.
Nach C. Rueb & Cp. in Rotterdam.

	1887 Tonnen	Mehr gegen 1886 Tonnen	Weniger gegen 1886 Tonnen
Java	398 831	70 254	—
Surinam	8 417	1 434	—
Cuba	646 588	—	85 135
Philippinen	173 918	—	11 881
Porto-Rico	81 355	17 441	—
Brasilien	270 692	20 871	—
Mauritius	102 398	—	11 800
Brit. Indien	48 606	—	10 647
Natal	9 060	—	4 190
Jamaica	28 756	7 049	—
Barbados	61 895	21 115	—
Trinidad	69 140	19 965	—
Engl. Guiana	134 875	23 019	—
Australien	107 000	20 000	—
Louisiana	90 562	—	37 396
Martinique	39 582	9 383	—
Guadeloupe	54 940	18 262	—
Réunion	31 389	—	3 343
Cayenne	41	41	—
Egypten	48 283	—	3 417
Peru	30 000	—	5 000
Hawaii	101 712	—	5 338
Haïti (St. Domingo)	11 946	—	323
Mayotte	2 646	—	270
Nossi-Bé	58	—	527
Honduras	972	—	1 079
St. Lucia	3 462	—	778
St. Vincent	5 190	—	1 354
Granada	196	118	—
Tobago	2 488	810	—
St. Kitts & Névis	21 158	6 482	—
Antigua	15 208	2 094	—
Montserrat	1 736	288	—
Argent. Republik	33 000	5 000	—
China	118 000	31 414	—
St. Croix	8 179	—	2 951
St. Thomas	4 895	535	—
Mexio	30 000	—	4 500
Guatemala	6 382	—	3 618
Dominique	2 179	—	561
Zus. an Rohrzucker	2 805 735	275 575	194 108
Prod. v. Rübenzucker	2 728 810	512 215	—
Gesammt	5 534 545	787 790	194 108
Gegen 1886	4 940 863 oder 593 682 T. mehr		

Oesterreichisches Zuckersteuergesetz. Die wichtigsten Bestimmungen des neuen Gesetzes vom 20. Juni 1888 lauten:

„§ 1. Zucker jeder Art, welcher aus Rohstoffen oder aus Rückständen einer früheren Zuckererzeugung erzeugt wird, unterliegt nach Maassgabe der folgenden Bestimmungen einer Verbrauchsabgabe, und zwar:

1. Rübenzucker und aller Zucker von gleicher Art (Rohrzucker) in jedem Zustande der Reinheit, mit alleiniger Ausnahme von zum menschlichen Genuss nicht geeignetem Syrup, für 100 Kilogrm. netto 11 fl. — kr.

2. Zucker anderer Art:
a) in festem Zustande 3 fl. — kr.
b) in flüssigem Zustande 1 „ — „

§ 2. Vom 1. August 1888 angefangen wird bei der Ausfuhr von Zucker der im § 1, Z. 1 bezeichneten Art über die Zoll-Linie eine Ausfuhr-Bonification gewährt, welche

a) für 100 Kilogrm. netto exportirten Zucker unter 93 bis mindestens 88 Proc. Polarisation 1 fl. 50 kr.,
b) für 100 Kilogrm. netto exportirten Zucker unter $99^5/_{10}$ bis mindestens 93 Proc. Polarisation 1 fl. 60 kr.,
c) für 100 Kilogrm. netto exportirten Zucker von mindestens $99^5/_{10}$ Proc. Polarisation 2 fl. 30 kr. beträgt.

Der Finanzminister bestimmt die Zollämter, welche die Austrittsbehandlung der mit dem Anspruche auf die oben festgesetzte Ausfuhr-Bonification zur Ausfuhr über die Zoll-Linie erklärten Zuckererzeugnisse vornehmen dürfen [1]).

Gährungsgewerbe.

A. *Gährung und Hefe.*

Reine Hefen. C. Amthor [2]) untersuchte die bei der Gährung von sterilisirter Bierwürze durch acht verschiedene, nach dem Hansen'schen Verfahren rein gezüchtete Hefen entstehenden Produkte. Die Würze wurde in Pasteur'schen Kolben mit je einer einzigen Zelle der angewendeten Hefe versetzt. 100 Kubikcentim. der Würze enthielt:

Maltose	10,804
Stickstoff	0,108
Extract (Schultze) . . .	17,73

Bei der ersten Versuchsreihe wurde (nach 15 Tagen) die Gährung bei 11,9° unterbrochen, als nur noch schwache Kohlensäureentwicklung zu bemerken war. Diese Biere sind mit denen nach der Hauptgährung in der Praxis zu vergleichen. Die Kolben der zweiten Versuchsreihe blieben so lange (40 Tage) bei 11,9 bis 13,7° stehen, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu bemerken und die Biere ganz klar geworden waren. Sämmtliche Biere wurden zwei Mal filtrirt und in kleinen Flaschen bei 55° pasteurisirt, bevor sie analysirt wurden. — Die erste Versuchsreihe ergab:

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 566 u. 628.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie 12 S. 64 u. 559; vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 5.

Art der Hefe	Alkohol Gew.-Proc.	Extract	Spec. Gew.	Spec. Gew. des entgeisteten Bieres	Wirklicher Vergährungsgrad
1. Sacch. cerev. Franziskaner	4,50	9,39	1,0279	1,0355	47,0
2. „ „ Rotterdam .	4,30	9,37	1,0288	1,0354	47,1
3. „ „ Königshofen	4,25	9,76	1,0302	1,0368	44,9
4. „ „ Carlsberg I .	4,69	8,71	1,0259	1,0331	50,8
5. „ „ Carlsberg II .	4,75	8,49	1,0247	1,0323	52,1
6. S. Pastoriane-Form (aus hefetrübem Bier) . . .	4,31	9,34	1,0278	1,0353	47,3
7. Berliner Weissbierhefe .	4,37	8,59	1,0260	1,0327	51,5
8. Sacch. ellipsoideus (aus Elsässer Weisswein) . .	2,83	12,61	1,0432	1,0476	28,8

Von den Bieren der zweiten Versuchsreihe waren Nr. 1 bis 5 nach einmaligem Filtriren ganz blank, fast blank Nr. 7, trübe Nr. 6, ziemlich stark trübe Nr. 8. Letzteres gährte noch, war aber über der Hefe im Kolben blank. Nach der zweiten Filtration war 7 blank, 6 ziemlich blank, 8 sowohl jetzt als auch nach der dritten Filtration noch trübe. Die Hefen 1 bis 5 lagen fest am Boden des Kolbens, während die Oberhefe, der Sacch. Pastorianus und ellipsoideus ganz locker waren und sich bei der geringsten Bewegung im Kolben vertheilten. Das Bier aus Sacch. ellips. hatte ein von dem der übrigen stark abweichendes, weiniges Bouquet.

Art der Hefe	Alkohol Gew.-Proc.	Extract	Spec. Gew.	Spec. Gew. des entgeisteten Bieres	Vergährungsgrad	Glycerin (aschefrei)	Stickstoff	Reduc. Stoffe als Maltose ber.
1. Sacch. cerev. Franziskaner	4,75	8,27	1,0239	1,0314	53,3	0,1071	0,0896	1,8858
2. „ „ Rotterdam .	4,50	8,35	1,0243	1,0317	52,9	0,0962	0,0948	1,9938
3. „ „ Königshofen	4,50	8,37	1,0245	1,0318	52,8	0,1246	0,0941	2,0135
4. „ „ Carlsberg I .	4,81	8,46	1,0245	1,0322	52,2	0,1230	0,0975	1,9377
5. „ „ Carlsberg II .	4,81	8,33	1,0240	1,0316	53,0	0,1058	0,0952	1,9190
6. Sacch. Pastor.	4,69	8,46	1,0247	1,0322	52,2	0,0777	0,0969	1,9158
7. Berliner Weissbierhefe .	4,75	8,33	1,0242	1,0316	53,0	0,1196	0,0941	1,8878
8. Sacch. ellips.	3,47	11,23	1,0369	1,0425	36,7	0,1494	0,0975	—

Es wurden ferner die Hefen auf Askosporenbildung mittels Gypsblock-Culturen untersucht; Temperatur 22 bis 24,5°.

Nr. 1 zeigte nach 65 Stunden die ersten Anfänge von Askosporen.
„ 2 „ „ 47 „ viele fertige und in Bildung begriffene Askosporen.
„ 3 „ „ 47 „ fertige und in Bildung begriffene Askosporen, weniger wie Nr. 2.
„ 4 „ „ 135 „ die ersten Anfänge.
„ 5 „ „ 39 „ die ersten Anfänge, nach 48 Stunden wenige fertige, viele in Bildung.

Nr. 6 zeigte nach 20 Stunden die ersten Anfänge, nach 36 Stunden ausserordentlich viel.
„ 7 „ „ 40 „ wenig fertige, meist beginnende.
„ 8 „ „ 49 „ die ersten Anfänge.

Die angewandte Würze enthält nach Abzug der Maltose in 100 Kubikcentim. = 6,926 Grm. Extract. Es ist nun auffallend, dass sämmtliche Biere nach Abzug des Zuckers weniger Extract enthalten, als die angewendete Würze. Bier 1 z. B. enthält nach Abzug des Zuckers in 100 Kubikcentim. 6,384 Extract. Es finden sich bei diesem Bier 0,54 Extract (Nicht-Zucker) in 100 Kubikcentim weniger, wie in der Würze, was darauf hinzudeuten scheint, dass während der Gährung noch eine Umwandlung von Dextrin in Zucker stattfindet. Wenn keine Nebenvorgänge stattfänden, müsste Maltose 52,63 Proc. Alkohol bei der Gährung liefern. Da aber noch Glycerin, Bernsteinsäure u. dgl. gebildet werden, so ist die Alkohol-Ausbeute geringer. — Nach Pasteur liefert die isomere Saccharose 51,11 Proc. Alkohol.

Bier 1 enthält 4,75 Gew.-Proc. Alkohol, entsprechend

	9,0252 Maltose,
dazu Zucker im Bier	1,8858
	10,9110 Zucker.

Bier 4 enthält 4,81 Gew.-Proc. Alkohol, entsprechend theoretisch

	9,1392 Maltose,
dazu Zucker im Bier	1,9377
	11,0769 Zucker.

Während die Würze 10,804 Zucker enthält, ist die Summe des Zuckergehaltes, die theoretische Menge berechnet aus dem entstandenen Alkohol, + Zucker im Bier, grösser. Es muss also während der Gährung eine Umwandlung von Dextrin in Zucker stattgefunden haben. In Wirklichkeit sind die Differenzen grösser. Da bei der Spaltung der Maltose in Alkohol und Kohlensäure Nebenprodukte entstehen, so wird weniger Alkohol gebildet, wie oben angenommen. Der gefundene Alkohol entspricht also einer grösseren Menge Maltose. Nehmen wir an, dass die Maltose 51,11 Proc. Alkohol bildet, wie die isomere Saccharose nach Pasteur, so gestaltet sich die Rechnung bei Bier 4 z. B. wie folgt:

Maltose (aus dem Alkohol berechnet)	9,4110
Maltose im Bier	1,9377
	11,3487 Zucker,

d. h. 0,5445 Maltose mehr, wie in der entsprechenden Würze. — Berücksichtigt man, dass der Kupfer reducirende Stoff der Würze als Maltose berechnet wurde, während vorhandene Dextrine und Maltodextrine reducirend wirken, also der Maltosegehalt zu hoch angegeben ist, so wird die Annahme, dass Dextrine während der Gährung in Zucker umgewandelt werden, noch mehr unterstützt. — Brown und Morris beobachteten, dass in einer Lösung von Maltose, Maltodextrin und Achroodextrin durch Oberhefe starke Gährung erzeugt wurde. Nachdem dieselbe vollkommen beendet war, wurde zum Syrup verdampft, der Syrup in Wasser gelöst

und wieder Oberhefe zugesetzt. Es entstand nach einiger Zeit wieder Gährung, angeblich durch sich entwickelnde Sacch. Past. und ellypt. Sie nehmen an, dass die wilden Hefen Hydrolyse der Dextrine veranlassten und dann den gebildeten Zucker vergährten. Das Vermögen, Dextrin zu hydrolysiren und den gebildeten Zucker zu vergähren soll auch Saccharomyces cerev. zukommen, aber im schwächeren Maasse, wie den wilden Hefen. Nach Amthor scheinen die Brauhefen Carlsberg I und II mehr Dextrin hydrolysirt und Zucker vergohren zu haben, wie Sacch. Pastor. und auch die Oberhefe. Da Brown und Morris nicht mit Reinkulturen gearbeitet haben und auf die Form der Hefen nach Hansen's Untersuchungen Unterscheidungsmerkmale von Species meist nicht begründet werden können, so ist es nicht ausgeschlossen, dass die Dextringährungen von Brown und Morris durch ein Gemenge von wilden und Brauhefen veranlasst wurden. — Es könnte der Einwand erhoben werden, dass das Gewicht der Trockensubstanz der gebildeten Hefe das Deficit an Extract der Biere gegenüber der Würze erklären würde. Es wurde deshalb die Hefentrockensubstanz in einem Kolben bestimmt. Das stark vergohrene Bier Carlsberg I hatte, von „einer“ Hefezelle ausgehend für 100 Kubikcentim., 0,1595 Grm. bei 105° getrocknete Hefesubstanz gebildet. Diese 0,1595 Grm. genügen aber, selbst wenn man annehmen will, dass alle Hefentrockensubstanz aus dem Nicht-Zucker der Würze gebildet wird, nicht, um die 0,5148 Grm. Deficit des Bieres an Extract gegenüber der Würze zu decken.

Dazu bemerkt Holzner[1]): Unter der Voraussetzung, dass die Menge der Maltose sich genau bestimmen lässt, dass der Kupfer reducirende Stoff die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ hat und bei der Vergährung $4C_2H_6O + 4CO_2$ liefert, dass auch das Dextrin genau bestimmt werden kann und dass auf die von der Hefe als Baustoff verwendete Maltose keine Rücksicht genommen wird, lässt sich die in Maltose umgewandelte Menge Dextrin berechnen. Aus 324 Th. Dextrin entstehen 342 wasserfreie Maltose, und 342 Th. wasserfreie Maltose liefern 184 Proc. Alkohol. Demnach sind zur Bildung von α Alkohol $\frac{342}{184}\alpha = 1{,}8587\,\alpha$ Th. Maltose erforderlich. Von 100 Th. Würze, deren Procentgehalt an Maltose m_1 und an Dextrin d_1 beträgt, erhält man x Bier mit den Procentgehalten α an Alkohol, m_2 an Maltose und d_2 an Dextrin. Die in x Bier enthaltenen Mengen sind $\frac{\alpha\,x}{100}$ Alkohol, $\frac{m_2\,x}{100}$ Maltose und $\frac{d_2\,x}{100}$ Dextrin. Zur Bildung von $\frac{\alpha\,x}{100}$ Alkohol wurden $\frac{1{,}8587\,\alpha x}{100}$ Maltose verbraucht. Die gesammte Zuckermenge für das Bier ist somit $\frac{1{,}8587\,\alpha x}{100} + \frac{m_2\,x}{100}$. Zieht man hiervon die in der Würze vor der

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 538.

Gährung enthaltene Maltose (m_1) ab, so erhält man die aus Dextrin gebildete Maltose

$$\frac{1{,}8587\ \alpha\,x}{100} + \frac{m_2\,x}{100} - m_1 = \frac{x}{100}(1{,}8587\ \alpha + m_2) - m_1.$$

Das Dextrin, welches hierzu verwendet wurde, ist die Differenz des Dextrines der Würze (d_1) und des Bieres $\frac{d_2\,x}{100}$ somit $d_1 - \frac{d_2\,x}{100}$. Nach obigem ist

$$\left(d_1 - \frac{d_2\,x}{100}\right) : \left[\frac{x}{100}(1{,}8587\ \alpha + m_2) - m_1\right] = 324 : 342 = 18 : 19$$

$$\frac{18\,x}{100}(1{,}8587\ \alpha + m_2) = 18\ m_1 - 19\left(d_1 - \frac{d_2\,x}{100}\right)$$

$$\frac{18\,x}{100}(1{,}8587\ \alpha + m_2) + \frac{19\ d_2\,x}{100} = 19\ d_1 + 18\ m_1$$

$$x[18(1{,}8587\ \alpha + m_2) + 19\ d_2] = 100\ (19\ d_1 + 18\ m_1)$$

$$x = \frac{100\ (19\ d_1 + 18 m_1)}{18\ (1{,}8587\ \alpha + m_2) + 19\ d_2}.$$

Das in x Bier enthaltene Dextrin beträgt

$$\frac{d_2\ x}{100} = \frac{d_2\ (19\ d_1 + 18\ m_1)}{18\ (1{,}8587\ \alpha + m_2) + 19\ d_2}.$$

Die Differenz (D) $= d_1 - \frac{d_2\ x}{100}$ ist das Dextrin, welches zur Bildung von Maltose gedient hat.

$$D = d_1 - \frac{d_2\ x}{100} = d_1 - \frac{d_2\ (19\ d_1 + 18\ m_1)}{18\ (1{,}8587\ \alpha + m_2) + 19\ d_2}$$

$$D = \frac{18\ d_1\ (1{,}8587\ \alpha + m_2) + 19\ d_1\ d_2 - 19\ d_1\ d_2 - 18\ d_2\ m_1}{18\ (1{,}8587\ \alpha + m_2) + 19\ d_2}$$

$$D = \frac{18\ (1{,}8587\ \alpha\ d_1 + d_1\ m_2 - d_2\ m_1)}{18\ (1{,}8587\ \alpha + m_2) + 19\ d_2}$$

Ebenso kann man rechnen, wie viel (D_1) von dem Dextrin in Maltose verwandelt worden ist, welches in der zur Herstellung von 100 Th. Bier nöthigen Menge Würze (y) enthalten ist. Die Menge der in dieser Würze enthaltenen Maltose ist $\frac{m_1\ y}{100}$ und das Dextrin $\frac{d_1\ y}{100}$. In 100 Th. Bier sind m_2 Maltose, d_2 Dextrin und α Alkohol, zu dessen Bildung 1,8587 α Maltose nöthig war. Der Gesammtzucker des Bieres ist somit $1{,}8587\ \alpha + m_2$. Da die Würze $\frac{m_1\ y}{100}$ enthielt, so sind $1{,}8587\ \alpha + m_2 - \frac{m_1\ y}{100}$ aus Dextrin entstanden. Die Differenz des Dextrines, welches diesen Zucker lieferte, ist $\frac{d_1\ y}{100} - d_2$.

Nun ist $\left(\frac{d_1 y}{100} - d_2\right) : \left(1{,}8587\, a + m_2 - \frac{m_1 y}{100}\right) = 18:19$

$$\frac{19\, d_1\, y}{100} - 19\, d_2 = 18\,(1{,}8587\, a + m_2) - \frac{18\, m_1\, y}{100}$$

$$\frac{y}{100}\,(19\, d_1 + 18\, m_1) = 18\,(1{,}8587\, a + m_2) + 19\, d_2$$

$$y = \frac{1800\,(1{,}8587\, a + m_2) + 1900\, d_2}{19\, d_1 + 18\, m_1}$$

In y Würze war Dextrin

$$\frac{d_1\, y}{100} = \frac{18\, d_1\,(1{,}8587\, a + m_2) + 19\, d_1\, d_2}{19\, d_1 + 18\, m_1}.$$

Die Differenz (D_1) dieser Menge Dextrin und jener, die noch im Bier enthalten ist, lieferte Maltose.

$$D_1 = \frac{d_1\, y}{100} - d_2 = \frac{18\, d_1\,(1{,}8587\, a + m_2) + 19\, d_1\, d_2}{19\, d_1 + 18\, m_1} - d_2$$

$$D_1 = \frac{18\, d_1\,(1{,}8587\, a + m_2) + 19\, d_1\, d_2 - 19\, d_1\, d_2 - 18\, d_2\, m_1}{19\, d_1 + 18\, m_1}$$

$$D_1 = \frac{18\,(1{,}8587\, a\, d_1 + d_1\, m_2 - d_2\, m_1)}{19\, d_1 + 18\, m_1}$$

Gschwaendler (Bayer. Bierbr. 1868. 97) machte seine Untersuchungen zu einer Zeit, in welcher der in der Würze enthaltene Zucker noch für Dextrose gehalten wurde. Rechnet man die von ihm erhaltenen Resultate mittels der von Holzner (Bayer. Bierbr. 1877. 66) angegebenen Formeln um, und setzt die so erhaltenen Werthe in obige Formeln, so erhält man negative Resultate. Es scheint daraus hervorzugehen, dass bei der Herleitung von Formeln entweder noch weitere Factoren zu berücksichtigen sind, oder dass, wie Amthor angibt, die Bestimmung der Maltose bei Gegenwart von Dextrin und Maltodextrin ungenau ist.

K. Amthor versetzte ferner sterilisirten Traubensaft mit je einer Zelle von Sacch. apicul. aus einem rheinhessischen weissen und einem Heilbronner rothen Most. Am 3. Januar 1888 waren die Kolben beschickt worden. Am 19. Februar war der mit Sacch. apic. Rheinhessen angesetzte Most fast klar und es konnte keine Entwicklung von Kohlensäure mehr beobachtet werden. Am 28 Februar war das Gleiche der Fall bei dem mit Sacch. apic. Heilbronn angesetzten Most. Am 6. März wurden die Flüssigkeiten filtrirt; sie waren nach einmaligem Filtriren ganz blank und hatten ein angenehm obstartiges Bouquet. Der verwendete Most enthielt in 100 Kubikcentim. bei 15°:

Extract (Schultze)	21,87
Invertzucker	20,7216
Säure	1,0125
Nichtflüchtige Säure	1,0083
Flüchtige Säure	0,0033
Stickstoff	0,0552
Farbe nach Stammer (Normalfarbe = 100) =	4,17

Die Zusammensetzung der vergohrenen Flüssigkeiten war:

	Sacch. apicul. Rheinhessen:	Sacch. apicul. Heilbronn:
Alkohol Gew.-Proc.	2,58	3,65
Glycerin (asche- und zuckerfrei)	0,3112	0,3533
Extract (Schultze)	16,09	13,80
„ (direct bestimmt)	—	13,4340
Invertzucker	14,228	11,20
Säure	1,0556	1,0087
Nichtflüchtige Säure	0,8925	0,8756
Flüchtige Säure (als Essigsäure berechnet)	0,1305	0,1065
Asche	0,1984	0,1902
Phosphorsäure	0,0278	0,0277
Stickstoff	0,0421	0,0379
Farbe nach Stammer	2,5	1,89
Spec. Gew. bei + 15° nach dem Entgeisten	1,06017	1,05199

In der Zusammensetzung der Weine macht sich sonach ein beträchtlicher Unterschied bemerkbar, woraus der Schluss gezogen werden muss, dass von Sacch. apiculatus verschiedene Rassen existiren. Der Alkohol-, Zucker-, Glycerin-, Stickstoffgehalt, sowie die flüchtige Säure zeigen in beiden Flüssigkeiten bedeutende Abweichungen. Der Gehalt an Gesammtsäure ist fast derselbe geblieben, wie im Most, trotzdem sich während der Gährung beträchtliche Mengen Weinstein abgeschieden haben. — Um das Verhalten des Sacch. apic. gegenüber Maltose- und Dextroselösungen zu prüfen, kochte Amthor Bierwürze, in welcher derselbe Pilz nur 0,93 Vol.-Proc. Alkohol erzeugen konnte, zur Ueberführung der Maltose in Dextrose mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisirte mit kohlensaurem Kalk, brachte auf das ursprüngliche Volumen, filtrirte, sterilisirte und säte nach einigen Tagen eine Zelle des Sacc. apic. Heilbronn ein. Die Würze hatte in 100 Kubikcentim. 0,0960 Säure (als Weinsäure berechnet) enthalten. Nachdem die Hauptgährung vorbei, die Gährung aber noch nicht ganz beendigt war (nach 8 Tagen), goss er etwas von der vergohrenen Flüssigkeit zur Analyse ab. In 100 Kubikcentim. waren jetzt enthalten:

Alkohol Gew.-Proc.	2,11
Säure	0,2625
Davon flüchtige Säure	0,0618 (als Essigsäure berechnet)
Fixe Säure	0,1853

Es hat sich somit, nachdem durch Kochen der Würze mit Schwefelsäure die Maltose in Dextrose umgeführt worden ist, bei derselben Temperatur und $^1/_3$ der Zeitdauer etwa dreimal mehr Alkohol gebildet. Dadurch ist bewiesen, dass die Maltoso direkt durch Sacch. apic. nicht vergohren wird, wohl aber nach Ueberführung in Dextrose. Während der Gährung der mit Schwefelsäure behandelten Bierwürze haben sich wie bei den Weinen grössere Mengen flüchtiger Säure gebildet, und zwar im Verhältniss zum Alkohol genau so viel, wie bei der Gährung des „Mostes“ mit Sacch. apic. Heilbronn. — Wenn Sacch. apic. die Maltose nicht vergähren kann, so muss die in der ursprünglichen Würze gebil-

dete geringe Menge Alkohol aus Dextrose entstanden sein. Dadurch erhält die Angabe von F. Musculus und D. Gruber, welche bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke neben Dextrin und Maltose geringe Mengen Dextrose fanden, eine weitere Bestätigung. In der angegebenen Eigenschaft des Sacch. apiculatus bietet sich auch ein Mittel, kleine Mengen von Dextrose neben viel Maltose (z. B. in Bierwürzen) quantitativ durch die erzeugte Alkoholmenge zu bestimmen.

Weinhefe empfiehlt L. Marx[1]) auch für Bierwürze.

Die Athmung der Hefe bei verschiedenen Temperaturen untersuchten Grehant und Quinaud[2]). Für 5 Grm. Hefe fanden sie:

Temperatur	Dauer des Versuchs		Sauerstoff			Ausgeathmete Kohlensäure	Verhältniss von Kohlensäure zu Sauerstoff
	Std.	Min.	geliefert Kubikcm.	wiedergefunden Kubikcm.	absorbirt Kubikcm.	Kubikcm.	
0,0	1	—	8,16	5,76	2,40	2,1	0,87
9,7	1	6	9,46	4,20	5,26	3,4	0,64
13,8	—	30	8,30	5,86	2,44	2,6	1,06
17,0	—	30	9,46	6,43	3,03	3,2	1,05
19,5	—	30	7,96	5,10	2,80	3,9	1,40
21,0	—	30	8,30	4,46	3,84	6,0	1,50
26,0	—	30	8,30	5,20	3,10	5,8	1,90
27,6	—	30	6,20	2,06	4,14	9,6	2,30
30,3	—	30	6,96	4,03	3,93	9,4	2,40
36,0	—	30	9,20	5,23	3,97	9,6	2,40
40,0	—	15	9,26	5,80	3,46	11,2	3,20
46,3	—	30	9,20	4,26	4,94	22,3	4,50

Um den Einfluss der Gährungstemperatur auf die Menge der gebildeten höheren Alkohole festzustellen, liess L. Lindet[3]) Würzen bei verschiedenen Temperaturen vergähren und bestimmte die höheren Alkohole in den Produkten. Er fand, dass durch Erniedrigung der Temperatur eine Abnahme in der Menge der höheren Alkohole bewirkt wird. Diese Abnahme ist jedoch so gering, dass die Kosten, welche im Grossen durch Abkühlung der Gährkufen verursacht werden, in gar keinem Verhältniss zu derselben stehen. Lindet benutzte Mais- und Roggenauszüge, welche mit Gerstenmalz verzuckert waren. Die Würzen befanden sich in verschlossenen mit Heberröhren versehenen Gefässen, damit die Luft abgehalten wurde. Die Hefe bestand halb aus Ober-, halb aus Unterhefe. Säure bildete sich bei der Gährung nicht. Die Würzen wurden, nachdem entwässertes Kaliumcarbonat zugefügt war, der fractionirten Destillation unterworfen und es gelang, eine kleine Menge höherer Alkohole zu erhalten, welche fast nur aus Amylalkohol bestanden.

1) Monit. scient. 1888; Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 544.
2) Compt. rend. 106 S. 609.
3) Compt. rend. 107 S. 182.

Temperatur der Gährung	Alkohol	Höhere Alkohole	
25 bis 27°	1607 Kubikcentim.	9,6 Kubikcentim.	0,59 Proc.
19 „ 21	1834	9,9	0,54 „
8 „ 10	1877	9,7	0,52 „

Ob Saccharomyces ellipsoideus eine besondere, selbstständige Art ist oder aus der Bierhefe durch den Einfluss des Traubenmostes entstehen und in dieselbe zurückgeführt werden kann, suchte G. Jacquemin[1]) zu beantworten. Derselbe versetzte reine Malzwürze, in welcher Kaliumbitartrat gelöst war, und schliesslich Bierwürze mit elliptischer Hefe; er konnte jedoch nach längerer Zeit, selbst bei der dritten Versuchsreihe noch keine Veränderungen der Hefe wahrnehmen. 100 Liter Malzwürze mit 0,25 Proc. saurem, weinsaurem Kalium versetzt, ergaben durch elliptische Hefe vergohren einen Malzwein von folgender procentischer Zusammensetzung:

Alkohol	4,80
Zucker	1,00
Dextrin	3,00
Eiweiss	1,28
Glycerin	0,20
Bernsteinsäure	0,04
Essigsäure	0,02
Kaliumbitartrat	0,25
Mineralstoff der Gerste	0,23
Wasser	89,18

Der Zusatz von Kaliumbitartrat soll die Entwickelung vorhandener Milchsäurefermente in der Würze verhindern und die Zusammensetzung der letzteren der von Most nähern. — Dieser Malzwein ist nahrhafter wie Traubenwein; er enthält mehr Phosphate und Eiweisssubstanzen. Tannin ist nicht vorhanden. Soll der Alkoholgehalt, den Traubenweinen entsprechend, auf 8 bis 10° erhöht werden, so ersetzt man einen Theil des Malzes durch einfach zerkleinerte Gersten- oder Weizenkörner und fügt Malzzucker hinzu. Allerdings wird dann der Extractgehalt geringer sein. Die Weinhefe, welche während 18 Monaten zu diesen Versuchen benutzt wurde, zeigte die grösste Beständigkeit; sie ist ein Alkoholferment, welches gänzlich von der Bierhefe verschieden ist. Dies bewiesen auch die Ergebnisse der Destillationen der verschiedenen durch Saccharomyces ellipsoideus erhaltenen Weine. Die Cognacs hatten stets einen sehr guten Geschmack, während die unter gleichen Bedingungen durch Bierhefe erhaltenen Branntweine ungeniessbar waren. (Vgl. J. 1887. 966.)

Gährungsversuche mit verschiedenen Hefen stellte P. Lindner[2]) in folgender Weise an. Zunächst wurden durch Uebertragung von geringen Spuren der in Gelatineröhrchen vorräthig gehaltenen Reinculturen in Pasteur'sche Kolben grössere Mengen Hefe

1) Compt. rend. 106 S. 643.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 270.

herangezüchtet. Der nach der Hauptgährung entstandene Bodensatz eines jeden Kolbens wurde dann auf ein sterilisirtes Filter gebracht und später abgepresst. Es war beabsichtigt, für jeden Versuch 5 Grm. Hefe zur Aussaat zu nehmen. Da es sich jedoch herausstellte, dass von der Hefe D sich nicht so viel entwickelt hatte, musste für den Versuch 1 mit je 4 Grm. vorlieb genommen werden. Die Gährung verlief in 2-Liter-Flaschen mit Schwefelsäureverschlüssen. Die entweichende Kohlensäure wurde in ziemlich gleichmässigen Zwischenräumen durch den Gewichtsverlust bestimmt. Nach 210 Stunden wurde der Versuch 1 abgebrochen, der Bodensatz auf Filter gebracht (selbstverständlich unter möglichster Vermeidung einer Infection) und gepresst. Von dieser gepressten Hefe wurden 5 Grm. zum Versuch 2 verwendet. Von der im Versuch 2 entstandenen und abgepressten Hefe wurden wiederum 5 Grm. für den dritten Versuch genommen. Die Gährungen verliefen bei Zimmertemperatur. Nur in Versuch 1 waren die Gährflaschen die ersten 18 Stunden im Eisschrank gehalten. Die Untersuchung ergab:

1.	Nach	18	42	64	112	184	210 Std.	Zusammen	Sacch.
	Hefe B	0,1	11,3	11,5	5,5	1,5	0,7	30,6	4,25
	„ A	0,0	14,5	8,7	4,6	1,6	0,6	30,0	4,4
	„ D	0,9	19,4	8,5	2,4	0,5	0,4	32,1	4,1

2.	Nach	40	62	88	182	206	254 Std.		
	Hefe B	15,0	8,9	5,9	3,5	3,2	8,0	37,3	3,7
	„ A	20,6	6,4	3,6	2,2	3,7	1,0	37,5	3,6
	„ D	17,6	11,7	5,2	2,8	1,2	0,0	38,5	

3.	Nach	42	66	90	114	148	172	212 Std.		
	Hefe B	19	7,4	2,8	1,7	0,7	0,5	0,8	32,9	3,5
	„ A	19,2	5,2	2,9	2,4	1,4	0,7	1,9	33,6	3,5
	„ D	14,8	10,5	5,5	2,7	1,0	0,2	0,3	35,0	3,3

Somit lieferte Hefe D die stärkste Kohlensäureentwickelung. Die Bestimmung der am Schluss der Gährung gebildeten Säuren ergab in den Versuchen 1 und 2 für die Hefe B jedesmal eine Säuerung von 1,8 Kubikcentim. Normalnatron für 100 Kubikcentim.; für die Hefe A eine solche von 1,3 Kubikcentim. Normalnatron. In Versuch 3 hatten die beiden durch A und B vergohrenen Würzen einen Säuregehalt entsprechend 1,3 Kubikcentim. Normalnatron. Die Hefe B unterscheidet sich demnach auch durch stärkere Säurebildung von der Hefe A. — In Bezug auf die äusseren Erscheinungen des Gährungsverlaufes liess sich Folgendes feststellen: Die schwächste K r ä u s e n b i l d u n g zeigte die Hefe D, also dieselbe, die am kräftigsten vergohr. A und B entwickelten kräftige Kräusen, welche jedoch auch etwas untereinander abwichen. Die Kräusen von B standen anfänglich überall gleich hoch und hatten eine zusammenhängende ebene Oberfläche. Diejenigen von A zerklüfteten sich mehrfach oben und wurden ziemlich unregelmässig; ausserdem waren sie nicht so zahlreich mit Hopfenharz beladen wie die von B. — K l ä r u n g. Hefe D gab einen schlechten Bruch; nach 114 Stunden war die Flüssigkeit noch sehr trübe; die von B war schon nach 42 Stunden, die von A schon nach 90 Stunden ziemlich blank. Diese Abweichungen wiederholten sich

bei allen 3 Versuchen. — Bodensatz. Besonders auffällig war der Bodensatz von B. Aus der gleichmässig abgesetzten Schicht traten stellenweise bis 0,7 Centim. hohe, schornsteinartige Bildungen hervor, an deren Spitze beständig Kohlensäurebläschen in die Höhe stiegen. Der Bodensatz der Hefe A bildete eine gleichmässig hohe Schicht, in der ziemlich zahlreich kleine Grübchen, etwa von der Grösse eines Stecknadelknopfes, entstanden. Sie bezeichnen diejenigen Stellen, an denen ebenfalls beständig Gasbläschen emporsteigen. Der Bodensatz von D ist ähnlich, nur erscheint er nicht so scharf abgesetzt. — Geschmack. Die mit B vergohrene Würze schmeckte intensiv bitter und kratzend, die mit A vergohrene sehr rein und lieblich, die mit D vergohrene hatte einen kräftigen, aber nicht sonderlich angenehmen Geschmack. — Somit würden dergleichen Gährversuche im kleinen Maassstabe ein geeignetes Hülfsmittel abgeben dürfen, um zu einer genaueren Charakteristik der verschiedenen Hefenrassen zu gelangen. Die Sporenbildung allein genügt in vielen Fällen nicht, um zwei Hefen unterscheiden zu können. Es wäre vielleicht wünschenswerth, bei solchen Gährversuchen an Stelle der Würze, die in ihrer Zusammenstellung so vielfach wechselt, eine Gährflüssigkeit bestimmter Zusammensetzung zu nehmen.

Die Gährungsversuche von Martinand[1]) ergaben, dass innerhalb 6 Tagen bei 25° Sacchar. cerevisiae und S. Pastorianus nur etwa 0,8 Proc. der vorhandenen Maltose unzersetzt lassen, S. elipsoideus 2,3 Proc., dagegen S. apiculatus 10,5 Proc. Von Invertzucker waren dagegen nach 6 Tagen noch unzersetzt bei S. cerevisiae 0,186 Proc., S. Pastorianus 0,197 Proc. und bei S. ellipsoideus nur 0,033 Proc. Martinand hofft hierdurch die Hefenarten unterscheiden zu können (?).

Isobutylglycol als Gährungsprodukt. Von Henninger und Sanson[2]) wurden 6 Kilogrm. Zucker und 40 Liter Wasser auf 20° erwärmt und mit 500 Grm. Bierhefe versetzt. Anderseits wurden 250 Grm. Hefe und 1,5 Liter Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht, filtrirt und das Filtrat der vorigen Mischung zugesetzt. Nach 15 Tagen fügte man 25 Grm. Weinsteinsäure zu und nach weiteren 8 Tagen 10 Liter Wasser. Nachdem die Gährung beendet war, wurde die Flüssigkeit in einem Apparat von Henninger und Le Bel destillirt, bei 80 bis 90, 90 bis 95 und 95 bis 100°. Der Rückstand, welcher zwischen 4 und 5 Liter betrug, wurde im luftverdünnten Raum eingeengt und der Destillation unterworfen. Die von 175 bis 182° übergehenden Theile wurden wiederum fractionirt und ergaben zwischen 178 und 179° 4 Grm. Isobutylglycol.

Zur Bestimmung der organischen Basen in Branntwein oder Spiritus bringt L. Lindet[3]) 0,5 bis 1 Liter der Flüssigkeit auf 50° Gay-Lussac, gibt 20 Grm. Schwefelsäure hinzu, rührt einige Zeit um und destillirt vorsichtig den Alkohol und das Wasser ab. Der

---

1) Compt. rend. 107 S. 745.
2) Compt. rend. 106 S. 208.
3) Compt. rend. 106 S. 280.

Destillationsrückstand, welcher wieder klar geworden ist, da die anfangs ausgeschiedene Kohle die Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefligsäure zersetzt, wird mit 0,5 Grm. Quecksilber 1 bis 2 Stunden lang fast bis zum Siedepunkt erhitzt. Man verdünnt nun die Flüssigkeit mit Wasser, bringt sie in die Flasche eines Schlösing'schen Apparates, fügt Schwefelkalium und Kaliumhydrat hinzu, kocht und fängt das sich entwickelnde Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auf. Das Verfahren gibt genaue Resultate und lässt ein Bestimmen der geringsten Mengen der Basen zu. Die folgende Tabelle enthält die durch Analyse gefundenen Ammoniakmengen in Milligrm. für 1 Liter.

Cognac, alt (Vibrac), 45°	1,29 Milligrm. Ammon.
„ von Apfelwein, 69°	0,95
„ von Weintrebern, 53°	1,35
Rum, von Melasse (Réunion), 60° . . .	3,07
„ „ „ (Guadeloupe), 63° . .	2,54
„ „ „ (Martinique), 55° . .	5,30
Kornbranntwein { d. Säure, { 59° . . .	0,52
„ { verz., { 60° . . .	0,66
„ (der Malz verz.), 50° .	0,40
„ (Genièvre d'Anvers), 49°	0,86
Branntwein, von Rüben, 74°	0,84
„ „ „ 54°	1,04
„ „ „ 58°	2,86
„ „ Topinambour, 58° . .	0,93
„ „ Rübenmelasse, 85° . .	16,23
„ „ „ 79° . .	18,09
„ „ „ 79° . .	19,24
„ „ „ 71° . .	23,05

Diese Zahlen drücken nicht die gesammten Basen der Branntweine aus, da diese bei der Destillation stets saure Reaction zeigen, ein Theil derselben bleibt auch im Rückstand. Indessen sind es Vergleichswerthe, umsomehr, da der Säuregehalt der Würzen bei der Gährung in den verschiedenen Brennereien gleich ist. Die Kornbranntweine enthalten nur geringe Mengen der Basen. Bei der Verzuckerung des Korns durch Säure oder Malz sind Temperaturen von 120 bis 130° bez. 65 bis 70° erforderlich. Die Basen nehmen zu, wenn die Gährung ohne Hefezusatz (Cognac) vor sich geht, oder wenn die Hefe selten erneuert wird, wie in Rübenbrennereien. — Die grosse Menge von Basen in den Melassenbranntweinen, Rums u. dgl. scheinen schon vor der Gährung in den Melassen durch Mikroorganismen gebildet zu sein.

Gährung. Ch. Morin[1]) theilt die Ergebnisse seiner Untersuchung über die stickstoffhaltigen organischen Basen mit, welche sich bei der alkoholischen Gährung bilden. Die über 130,5° siedenden Antheile der rohen Fuselöle werden mit verdünnter Salzsäure versetzt und geschüttelt, indem man von Zeit zu Zeit Säure nachgibt. Das Gemisch bräunt und erhitzt sich. Nachdem sich die Schichten getrennt haben, wird die saure Flüssigkeit abgezogen und zur Entfernung der vor-

1) Compt. rend. 106 S. 360.

handenen geringen Mengen Alkohol destillirt. Man fügt nun Aetzkali, Aetzkalk oder kohlensaures Alkali bis zur alkalischen Reaction hinzu und setzt hierdurch die Basen in Freiheit. Dieselben bilden eine rothbraun gefärbte ölige Flüssigkeit, welche durch Destillation von den anderen Stoffen getrennt wird. Die Basen verflüchtigen sich leicht mit den Wasserdämpfen und befinden sich in den ersten Destillaten. Von dem Wasser getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen, erhielt man Stoffe, welche zwischen 155 und 220° übergehen. 3 Basen wurden getrennt erhalten mit den Siedepunkten: 155 bis 160, 171 bis 172 und 185 bis 190°. Die zwischen 171 und 172° siedende Base, welche in einigermaassen grosser Menge gewonnen war, hatte im Mittel eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_7H_{10}N_2$. Die Dampfdichte stimmte ausserdem mit der für obige Formel berechneten überein [1]).

R. Wurtz [2]) untersuchte die giftigen Eigenschaften dieser Base an verschiedenen Thieren. Frösche starben nach 2 bis 3 Minuten, wenn denselben 1 Grm. einer 0,1proc. Lösung eingespritzt wurde. Kleine Mengen verursachten lange Ohnmachten. Um den Tod von Kaninchen herbeizuführen, war für 1 Kilogrm. Körpergewicht 1 Grm. der Base nothwendig.

M. Tanret [3]) hält die von Morin aufgefundene Base identisch mit einer der von ihm durch Einwirkung von Ammoniak auf Glykose erhaltenen Basen, Glykosine genannt. Dieselbe hat die Formel $C_7H_{10}N_2$, jedoch nur schwach giftige Eigenschaften.

Die Herstellung reiner Hefe nach Hansen (J. 1887. 963) hat H. Elion [4]) etwas abgeändert.

Dem Carlsberger Bericht [5]) seien folgende Mittheilungen entnommen.

Die Vorrichtung zur Hefereinzucht (J. 1887. 963) hat Hansen in folgender Weise verbessert. Beide Cylinder *C* und *D* (Fig. 206) sind mit Mänteln umgeben, wodurch eine leichte Temperaturregelung im Innern derselben erzielt wird. Die heisse Würze gelangt aus dem Hauptrohr durch den Hahn *s* in den Cylinder *D*, welcher mit dem Baumwollfilter *m* und dem Probehahn *q* versehen ist. Die Kühlung der Würze mit Wasser geschieht in der gleichen Weise wie früher. Rohr *k* stellt die Verbindung mit dem Gährcylinder *C* her, welcher mit Standrohr *f* und Luftfilter *g* versehen ist. Das Rührwerk *b* dient zum Vermischen der Hefe mit der Würze, die Oeffnung *j* zum Einführen der Hefe und zum Herausnehmen von Proben. *l* und *r* sind Ablasshähne für die Flüssigkeiten, die Röhren *n o* und *c d* für Luft bez. Gase. Das Sterilisiren der

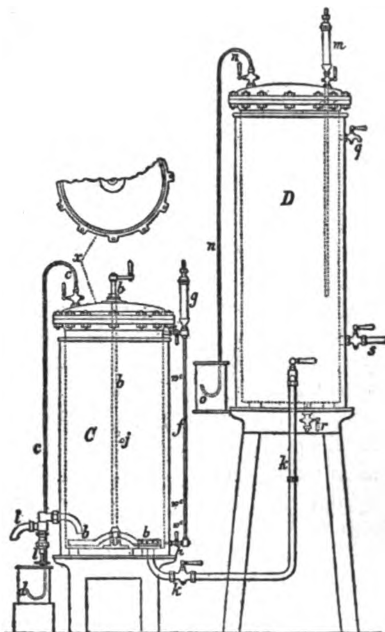
---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 183.
2) Compt. rend. 106 S. 360.
3) Compt. rend. 106 S. 418.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 34; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *274.
5) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet Heft 5; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 556; Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 377; Allgem. Zeitschrift f. Bierbr. 1888 S. 1075.

Cylinder und das Arbeiten mit denselben geschieht wie früher. Die Pressluft wird von einer Pumpe geliefert.

J. Ch. Holm und S. V. Poulsen zeigen, dass die 20 Arten von Bierhefen, welche bisher rücksichtlich ihrer Prüfung auf Reinheit nach Hansen[1]) auf Gypsplatten untersucht wurden, sich in zwei Hauptgruppen theilen, von denen die eine am besten bei 25° nach 40 Stunden und die andere bei 15° nach 72 Stunden untersucht wird, und dass man in beiden Fällen im Stande ist, eine Verunreinigung mit 1 bis 0,3 Proc. wilder Hefe aufzufinden. Von den Arten der ersten Gruppe können einige, aber nicht alle, auch bei 15° analysirt werden.

Fig. 206.



Das Bier in den Lagerfässern zeigt, nach Hansen aus verschiedenen Schichten entnommen, auch verschiedene Haltbarkeit. Das aus der oberen Schicht wird meist früher trüb, als aus den unteren. Beim Abzapfen soll die Luft möglichst abgehalten werden.

E. Ch. Hansen prüfte ferner die Einwirkung der Alkoholfermente auf wässerige Saccharose-, Lactose-, Maltose-, Dextroselösungen und Bierwürzen. Als Würze wurde die gewöhnliche, mit Hopfen versetzte, verwendet, welche in untergährigen Brauereien zur Erlangung von Lagerbieren benutzt wird. Sämmtliche Flüssigkeiten waren sterilisirt und die Culturen vollständig rein. — Sacch. cerevisiae I, S. Pastorianus I und II, S. Pastorianus III, S. ellipsoïdeus I und II invertiren Rohrzucker und vergähren das Produkt, wie auch Dextrose und Maltose, besonders wenn zu der Lösung der letzteren Nährflüssigkeiten gefügt sind. In Bierwürzen liefern diese Hefen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nach 14 Tagen 4 bis 6 Vol.-Proc. Alkohol. Sacch. Marxianus (nach Marx benannt) bildet kleine länglich runde Zellen, welche denen von Sacch. ellips. gleichen; zwischen denselben entstehen lange wurstartige Formen, welche theilweise zu Colonien vereinigt sind. Nach einiger Zeit entstehen dem Schimmel ähnliche Formen,

1) J. 1883. 840 u. 909; 1884. 919 u. 932; 1885. 792; 1886. 703; 1887. 962 u. 967.

welche theils in der Flüssigkeit schwimmen, theils zu Boden sinken. In Bierwürze bildet dieser Pilz, selbst nach längerer Zeit, nur 1 bis 1,3 Vol.-Proc. Alkohol und verändert ausserdem Maltoselösungen nicht. Er invertirt Rohrzuckerlösungen und erzeugt z. B. in einer 15proc. Lösung bei 25° nach 18 Tagen 3,75 Vol.-Proc. und nach 38 Tagen 7 Vol.-Proc. Alkohol. Eine 15proc. Dextroselösung enthielt nach 1 Monat 8 Vol.-Proc. Alkohol. In ganz gleicher Weise wirkt Sacch. exiguus, deren Zellen im Allgemeinen denen der Unterhefe gleichen und welche sich von den vorhergehenden durch das Mycelium unterscheidet.

Die Arten der Gattung Saccharomyces theilen sich in zwei Hauptgruppen, die eine bildet Invertin und alkoholische Gährung, die andere nicht. Erstere zerfallen wieder in zwei Unterabtheilungen, von denen die eine nur eine kleine Zahl (Sacch. Marxianus, exiguus und einige andere) in sich begreift, welche Maltose nicht vergährt, während zur anderen Unterabtheilung die grosse Mehrzahl gehört, nämlich diejenige, welche in den Lösungen dieses Zuckers gleichfalls eine lebhafte Gährung unterhält. — Es werden ferner mehrere Arten beschrieben, welche zu verschiedenen noch unbestimmten Abtheilungen des Systems gehören. Alle haben das Gemeinsame, dass sie wie die Saccharomyceten sprossen, aber keine Endosporen erzeugen. In physiologischer Hinsicht unterscheiden sie sich von dieser Gattung dadurch, dass nur eine dieser zahlreichen Arten, Monilia candida Maltose zur Gährung bringen kann und nur mit geringer Kraft. Die Arten, welche kein Invertin bilden und diejenigen, deren Gährvermögen sehr schwach oder Null ist, sind häufig. Mehrere rufen eine starke Gährung in Lösungen von Trauben- und Invertzucker hervor, und bei Monilia candida wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass sie den Rohrzucker als solchen, also ohne vorherige Invertirung in Gährung zu versetzen vermag. — Die dritte Gruppe enthält nur solche Arten, welche zu der Gattung Mucor gehören. In physiologischer Hinsicht theilen sie sich wieder in zwei gut getrennte Gruppen, je nachdem sie Invertin bilden oder, was meist der Fall ist, kein solches Ferment enthalten. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie, insofern sie eine deutlich erkennbare Gährung verursachen, auch Maltose, wiewohl ziemlich schwach vergähren. Wie die vorhergehende Gruppe zeigen sie grosse Unterschiede im Gährvermögen und einige von ihren Arten (z. B. Oidium lactis) können eigentlich nicht alkoholische Hefen genannt werden. — Die Untersuchung der Mikroorganismen rücksichtlich ihrer Bedeutung für die Industrie zeigt, dass nur in der Gattung Saccharomyces Arten vorkommen, welche in Maltoselösungen eine rasche und kräftige Gährung verursachen. Die Brauereien und Brennereien müssen also ihre Hefen unter den ächten Saccharomyceten suchen. — Die Mikroorganismen, welche den Saccharomyceten ähnlich sind aber keine Endosporen bilden, welche ferner mit nur einer Ausnahme die Maltose nicht vergähren, können in Folge dessen in Brauereien und Brennereien eine bedeutende Rolle nicht spielen, wohl aber bei der Fabrikation von Wein aus Trauben und anderen Früchten, da mehrere derselben

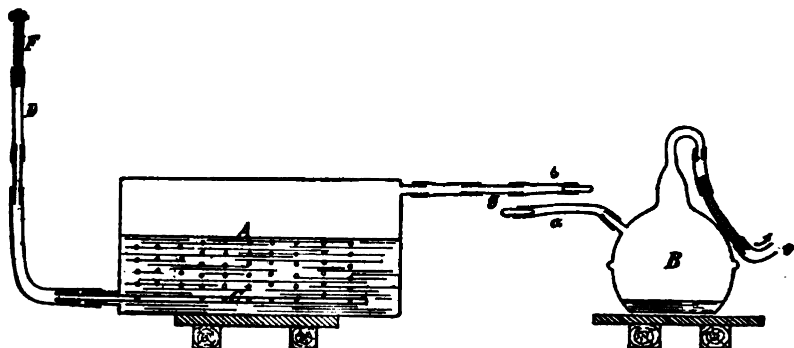
in Lösungen von Trauben- und Invertzucker eine ebenso lebhafte Gährung hervorrufen wie Saccharomyces. Unter den hauptsächlichen Hefen, welche die Weingährung veranlassen, gehören wahrscheinlich mehrere hierher. Bezüglich der Arten der Gattung Mucor ist nur zu bemerken, dass keine einzige in der Industrie Anwendung findet; dasselbe gilt auch von Oidium lactis. — Es gibt kein Beispiel dafür, dass die Maltose eine Umwandlung durch Invertin (die meisten Saccharomyceten und Mucor racemosus) erleidet. In den Fällen, wo Gährung stattfindet, ist also anzunehmen, dass dieser Zucker direkt zur Vergährung kommt, um so mehr, als mehrere Arten, welche diesen Zucker vergähren, kein Invertin enthalten (Monilia candida und alle bis jetzt untersuchten alkoholischen Hefen der Gattung Mucor mit Ausnahme von Mucor racemosus). Häufig findet keine Vergährung dieses Zuckers statt (Sacch. Marxianus, exiguus und andere Saccharomyceten, Sacch. apiculatus und die Arten der Gattung Torula). Rohrzucker kommt entweder ohne vorherige Inversion zur Vergährung (Monilia candida), oder nachdem er in Invertzucker verwandelt ist (die meisten Saccharomyceten, einige Torulaarten und Mucor racemosus), oder er wird gar nicht zerlegt (Sacch. apiculatus, einige Torulaarten und die meisten Arten der Gattung Mucor). — Die Dextrose vermögen alle unsere alkoholischen Hefen zu vergähren; die Vergährung geht rascher vor sich als beim Rohrzucker und der Maltose; daraus folgt, dass man, wenn es sich um die Cultur unbekannter Arten handelt, bei Verwendung von Traubenzucker schneller zum Ziele kommt. — Es ist klar, dass die so erhaltenen Resultate auch in der analytischen Chemie ihre Bedeutung erlangen können, z. B. wenn es sich darum handelt, solche Lösungen zu analysiren, welche mehrere Zuckerarten enthalten. Wir besitzen noch keine genaue Bestimmung des in der Würze enthaltenen Zuckers. In den zymotechnischen Werken ist nur von Maltose die Rede und wird der ganze Zucker auf diese Art bezogen. Dass dies nicht ganz richtig ist, wissen alle Chemiker, welche in diesem Gebiete Untersuchungen gemacht haben. Wenn wir die Reihe der alkoholischen Hefe betrachten, welche die Maltoselösungen nicht vergähren (Sacch. Marxianus, exiguus, apiculatus und die Torulaarten), so sehen wir, dass in den zu unseren Versuchen verwendeten Bierwürzen etwa 1 Vol.-Proc. Alkohol gebildet wurde. Die entsprechende Zuckermenge wird gewöhnlich auch der Maltose zugezählt, was natürlich falsch ist. Man könnte wenigstens in mehreren Fällen ein genaueres Resultat erhalten, wenn man die oben genannten Hefen anwendet.

Zur Hefereinzucht wurden im Berliner Vereinslaboratorium nach P. Lindner[1]) zwei kupferne, innen verzinnte Gefässe *A* und *B* (Fig. 207 S. 982) verwendet. Der 70 Centim. lange Cylinder *A* hat 70 Liter Inhalt, Kolben *B* 8 bis 10 Liter. Zunächst wird der von der vorhergehenden Gährung entleerte und gereinigte Cylinder mit 50 Liter frischer Würze gefüllt. Dann verbindet man den Gummischlauch *D* mit dem

1) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 57, 817 u. 917.

Dampfleitungsrohr und leitet Dampf langsam ein. Derselbe nimmt seinen Weg durch die Löcher des Durchlüftungsrohres *C* in die Würze und bewirkt in derselben eine ziemlich gleichmässige Erwärmung. Sobald die Dampfwolken aus dem Gummischlauch *s* herausströmen, wartet man noch etwa 10 Minuten und verschliesst alsdann, während der Dampf noch langsam strömt, Schlauch *s* mit einem Glasstöpsel. Dann schliesst

Fig. 207.



man den Dampfhahn und versieht den Schlauch *D* mit einem gut passenden Quetschhahn. Nun zieht man jenem vom Dampfrohr ab und stülpt ihn über ein bereit gehaltenes sterilisirtes Luftfilter *F*, wobei man darauf zu achten hat, dass während dieser Zeit keine Luft in den Schlauch eindringt oder wenigstens nur solche, die eine vorgehaltene Gas- oder Spiritusflamme durchstrichen hat. Die nun folgende Abkühlung der Würze wird durch Ueberrieseln des Cylinders mit kaltem Wasser bewirkt. Während des Abkühlens dringt beständig Luft durch das Luftfilter in das Durchlüftungsrohr ein. Die Impfung der sterilisirten und abgekühlten Würze wird durch Uebergiessen der in *B* befindlichen reinen Hefe bewirkt, nachdem vorher Schlauch *s* vom Glasrohr *g* abgenommen und dafür *a* vom Kolben *B* darüber gezogen worden ist. Hierbei sind dieselben Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, die oben beim Anbringen des Luftfilters *F* angegeben sind. Sitzt die Hefe in dem Kolben zu fest, um sich leicht übergiessen zu lassen, so gibt man erst noch etwas Würze aus dem Cylinder *A* zu und schüttelt etwas auf. Während des Zurückziehens ist *D* mit dem Quetschhahn zu schliessen, damit die Würze nicht bis zum Luftfilter *F* aufsteigt. Nun wird wiederum durchlüftet, indem Schlauch *v* mit der Wasserstrahlsaugpumpe verbunden wird. Es ist zweckmässig, die Durchlüftung nicht zu stürmisch zu leiten; sie wird jedesmal unterbrochen, sobald der Schaum sich in dem Glasrohr *g* zeigt. Im Ganzen wird eine 1stündige Durchlüftung völlig genügen, um die Hefe den für ein gutes Wachsthum nöthigen Sauerstoff aufnehmen zu lassen. Durch die aufsteigenden Luftblasen und die hierdurch erzeugte Bewegung der Flüssigkeit ist die Hefe in dieser gleichmässig vertheilt

worden. Wenn das Durchlüften beendet werden soll, unterbricht man die Verbindung mit der Wasserstrahlsaugpumpe. Nun erübrigt es noch, 4 bis 5 Liter der inficirten Würze in den Kolben *B* zurückfliessen zu lassen, um hier die Aussaathefe für die nächste Gährung zu gewinnen. Die Verbindung von *A* und *B* bleibt bestehen, bis die Gährung vollendet ist. Sie wird erst gelöst, nachdem das über der in *B* abgesetzten Hefe stehende Bier in den Cylinder *A* vorsichtig zurückgegossen worden ist. Den Verlauf der Gährung kann man in dem Glasrohr *g* beobachten, nachdem man zu Anfang derselben den Cylinder *A* so gedreht hat, dass das Rohr *C* sich oben befindet und durch dasselbe die entwickelte Kohlensäure entweichen kann. — Die Entleerung des Cylinders nach beendeter Gährung, welche man daran erkennt, dass die in das Rohr *g* hinaufreichende Würze sich völlig geklärt hat, ist sehr leicht. Man lässt das Bier aus *s* solange vorsichtig herauslaufen, bis Hefeklümpchen mitgerissen werden. Dann schliesst man *s* wieder mit einem Glasstopfen und rollt den Cylinder tüchtig, um mit dem Rest des Bieres die Hefe aufzuschütteln; zuletzt stellt man ihn hoch und lässt diese in ein untergestelltes Gefäss ausfliessen. Wenn man die Reinzucht bei Zimmertemperatur betreibt, so ist nach 6 Tagen die Gährung zu Ende.

Zur Beurtheilung von Bierhefen empfiehlt G. Topf[1]) 5 bis 7 Centim. hohe Cylinderschalen mit aufgeschliffenem Deckel. Die inficirte mit Gelatine oder Agar-Agar verdickte Nährlösung, welche im allgemeinen dem natürlichen Vorkommen möglichst angepasst sein muss, für Bierhefen gewöhnlich gehopfte Würze, wird bis zu einer beliebigen Höhe darin ausgegossen und entweder in Thermostaten oder im Zimmer bei gewöhnlicher Temperatur der Entwicklung überlassen. Dieses Verfahren hat vor der Koch'schen Plattencultur hauptsächlich den Vorzug, dass die einzelnen Keime bei genügend verdünnter Aussaat und hoher Schicht sehr reichlich Raum und Nährstoffe für ihre Entwicklung zur Verfügung haben, wodurch namentlich bei Bacterien oft die charakteristischen Wachsthumserscheinungen besser zum Vorschein kommen und sich leicht mit blossem Auge erkennen lassen. Auf eine direkte mikroskopische Besichtigung mit schwacher Vergrösserung muss man freilich hierbei verzichten, die aber ohnedies bei Colonien von Saccharomycesarten von geringerer Bedeutung ist. Bei diesen ist es aber auch nach diesem Verfahren nicht gelungen, genaue unterscheidende Merkmale hervorzurufen; die Colonien nehmen entweder reine Kugelform an oder eine Zone dieser dehnt sich weiter aus, so dass Formen ähnlich einem Rade mit einer Nabe entstehen; nur die, welche zufällig an die Oberfläche gelangen, bilden wenig unterschiedliche flache oder hohe runde Tupfen, soweit sie den echten Saccharomyceten angehören. — Zum schnellen Nachweis von S. exiguus empfiehlt Topf die Beobachtung im hängenden Tropfen von gelatinirter Würze mittels einer feuchten

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 285.

Kammer. Man kann sich eine solche leicht durch Ausstanzen eines Stückchens Pappe herstellen, welches man durch Auskochen mit Wasser sterilisirt und zugleich anfeuchtet, auf den ebenfalls sterilisirten Objectträger bringt. Mit flambirtem Fliesspapier nimmt man die überschüssige Feuchtigkeit weg und legt das vorher sterilisirte Deckglas auf. Die Behandlung dieser und der gewöhnlichen feuchten Kammern geschieht wie bei dem Hansen'schen Verfahren zur Reincultur, nur dass man eine reichlichere Aussaat vornimmt. Bei etwa 400facher Vergrösserung dürfen ungefähr 50 Hefezellen in einem Gesichtsfelde liegen, ohne dass sie sich in ihrer Entwicklung hinderten oder nicht gut übersehen und abgeschätzt werden könnten. Bei einer Temperatur von 20 bis 24° sind schon nach etwa 6 Stunden die lebenden Zellen zu kleinen Colonien angewachsen. Mit angegebener Vergrösserung lässt sich die Form und Grösse der Zellen noch genau beurtheilen und zugleich eine ganze Anzahl von Colonien in allen ihren Theilen vollkommen überblicken.

Nach H. Will[1]) geben Sporen- und Kahmhautbildung bei der Unterhefe nach den bisherigen Erfahrungen ebenso wie für die sogen. wilden Arten im Verein mit den übrigen physiologischen Erscheinungen Merkmale ab, nach welchen die einzelnen Arten voneinander unterschieden werden können.

Nach F. Hüppe[2]) kann man sich durch Verwendung von Reinculturen durch Uebertragung bestimmter Anstösse fast unabhängig von Zufälligkeiten machen. Aber auch dieses in der Bierbrauerei durch Hansen eingeführte Princip ist noch nicht das letzte Ziel. Jede Gährung durch Reinculturen verzichtet auf gewisse angenehme Geschmacksverbesserungen, welche durch das Neben- und Nacheinanderwirken von verschiedenen Organismen bewirkt werden, während sie unangenehme Geschmacksbeeinflussungen hintanhält. Es ist deshalb zunächst, wie es z. B. Pasteur und Hansen für das Bier, Pasteur für den Wein, andere für die Milch ermittelt haben, klarzustellen, welche Organismen eine Gährung unangenehm beeinflussen und diese Organismen müssen ausgeschlossen werden. Ferner ist zu ermitteln, welche Neben- und Nachgährungen eine Hauptgährung günstig und angenehm beeinflussen, und praktisch muss dahin gestrebt werden, auch diese Processe zu beherrschen.

Bei Gährungen mit Mischsaaten von Saccharomyceten fand J. Vuylsteke[3]) die Verunreinigung in den oberen Schichten der gährenden Flüssigkeit am Ende der Hauptgährung stärker als am Anfang.

Sarcinaorganismen der Gährungsgewerbe. Nach P. Lindner[4]) ist die Sarcina-Gruppe in den Gährungsgewerben durch

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 357.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 173.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 537.
4) Nachrichten d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin 1888.

zahlreiche Arten vertreten, die mikroskopisch meist nur schwierig oder gar nicht unterschieden werden können. Zur Unterscheidung eignen sich Culturen auf Fleischsaftgelatine oder auf Nähr-Agar am besten. Einige derselben zeigen nur ein zweidimensionales Wachsthum: Pediococcus cerevisiae, P. albus, P. acidi lactici. Andere zeigen auch ein Wachsthum nach drei Richtungen, jedoch nur unter ganz bestimmten Culturbedingungen, nämlich in Heuabkochung: Sarcina candida, S. rosea, S. aurantiaca. Noch andere endlich wachsen fast ausschliesslich in der typischen Sarcina-Form: S. flava, S. maxima. Besondere Dauerformen sind für keine der genannten Arten bekannt. Involutionsformen zeigten sich in den Culturen von P. cerevisiae. Durch Deckenbildung ausgezeichnet ist P. albus, P. cerevisiae und Sarc. aurantiaca. In physiologischer Beziehung haben sich sämmtliche Arten als Säurebildner erwiesen, besonders P. acidi lactici. Die Säure hat sich in den untersuchten Fällen als Milchsäure (Ameisensäure war nur spurenweise nachweisbar) herausgestellt.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Hefe befeuchtet P. Lindner[1]) die Probe mit Normalkalilauge; die Harz- und Eiweissausscheidungen werden gelöst, die Pediococcus treten deutlicher hervor.

Den Einfluss der Concentration der Nährflüssigkeiten auf die Vermehrung der Hefe und den Vergährungsgrad prüfte J. Archleb[2]). Von gesunder Oberhefe wurden 50 Grm. mit 200 Kubikcentim. Wasser zerrieben; von dieser Hefenflüssigkeit, die durch fortwährendes Umrühren vertheilt erhalten wurde, wurden mit einer Pipette je 4 Kubikcentim. herausgenommen und in die Würzeproben gebracht. Jede der Würzeproben von 1 bis 25 Proc. Extractgehalt erhielt demnach 1 Grm. Hefe. Die Anstelltemperatur betrug 22,5°. Bei dieser hohen Temperatur war 12 Stunden nach erfolgter Aussaat der Hefe die Gährung und Hefebildung in sämmtlichen Gläsern im Gange; die Flüssigkeiten entwickelten Kohlensäure und bedeckten sich mit Schaum, der zum grössten Theil aus neugebildeter Hefe bestand. Schon aus der Intensität der Kohlensäureentwicklung bei den einzelnen Flüssigkeiten konnte darauf geschlossen werden, dass mit der Concentrationszunahme auch der Verlauf der Gährung und Hefenproduktion kräftiger wurde. Die Flüssigkeiten, die die geringsten Extractmengen enthielten, vergährten am raschesten, jedoch war nach 8 Tagen in sämmtlichen Flaschen die Gährung beendet. Hierauf wurden die Flüssigkeiten auf ein gewogenes Filter gegeben und filtrirt. Die Hefen wurden auf dem Filter ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde der Alkohol bestimmt. In nachfolgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

1) Wochenschrift f. Bierbr. 1888 S. 450.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 451.

Extractgehalt Proc.	Aussaathefe (Trockensubstanz) Grm.	Gewicht der Hefetrockensubstanz nach der Gährung Grm.	Vermehrung der Hefetrockensubstanz in Grm.	Vermehrung der Hefetrockensubstanz in Proc.	Alkoholgehalt in Proc.
1	0,279	0,724	0,445	159,49	0,50
2	0,279	1,106	0,827	296,41	1,00
3	0,279	1,520	1,241	444,80	1,50
4	0,279	1,781	1,502	538,35	1,95
5	0,279	2,122	1,843	660,57	2,00
6	0,279	2,112	1,833	656,27	2,50
7	0,279	1,943	1,664	596,41	2,50
8	0,279	2,060	1,781	638,35	3,00
9	0,279	2,302	2,023	725,08	3,25
10	0,279	2,337	2,058	737,63	3,50
11	0,279	2,523	2,244	804,30	3,75
12	0,279	3,329	3,050	1093,18	4,00
13	0,279	3,892	3,613	1294,98	4,25
14	0,279	4,242	3,963	1420,43	4,50
15	0,279	4,126	3,847	1378,85	4,75
16	0,279	4,024	3,745	1342,29	5,00
17	0,279	3,865	3,586	1235,30	5,50
18	0,279	3,069	3,330	1193,54	6,00
19	0,279	3,106	2,827	1013,26	6,50
20	0,279	3,312	3,033	1087,09	7,00
21	0,279	3,362	3,083	1105,01	7,50
22	0,279	3,753	3,474	1245,16	7,50
23	0,279	3,797	3,518	1260,93	8,00
24	0,279	3,862	3,583	1284,22	8,50
25	0,279	3,775	3,496	1253,04	8,50

Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht die Abnahme der Gährung bei zunehmender Concentration.

Zuckergehalt der Lösung Proc.	Gesammtgewicht des gelösten Zuckers Grm.	Alkoholgehalt nach Gährung mit 10 Grm. Hefe Vol.-Proc.	Alkoholgehalt nach der Gährung Gew.-Proc.	Gesammtgewicht des gebildeten Alkohols Grm.	Durch Gährung zersetzter Zucker Grm.
30	120	15,4	12,48	49,92	92,7
50	200	7,65	6,18	24,72	45,9
60	240	4,2	3,36	13,44	24,9
70	280	1,0	0,80	3,20	5,9

Das Nucleïn der Hefe ist nach L. Liebermann[1]) lediglich eine Verbindung von Albumin mit Metaphosphorsäure.

Der Hefeprüfer von Hayduck[2]) ist etwas geändert (J. 1882. 813).

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 598.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1887 S. 368; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *20.

Der Gährapparat von E. Bauer[1]) hat einen kleinen Aufsatz, welcher mit Schwefelsäure befeuchteten Asbest enthält.

Auf die Vorrichtung zum Heben der Bierhefe aus Gährbottichen von K. T. Petrovitsch (*D. R. P. Nr. 43 685) und die Hefepresse von R. Kechele (D. R. P. Nr. 44 922) sei verwiesen.

Zur Aufbewahrung der Hefe empfiehlt O. Reinke[2]) folgendes Verfahren: 50 Grm. der gut gewaschenen und gepressten Hefe werden im möglichst staubfreien und durchfeuchteten Zimmer sehr schnell mit zwei Bogen Fliesspapier umhüllt. Das Papier wurde durch Erhitzen auf 135° während 3 Stunden vorher steril gemacht. Die Hefe wird nun breit gewalzt, nochmals mit einem Bogen gewöhnlichen weissen Fliesspapiers umhüllt, mit Spuren sterilisirter Borsäure bestreut und nun durch Pressen zwischen sterilisirten Asbestplatten entwässert. Am vortheilhaftesten ist es, die Platten, welche jedesmal wieder scharf getrocknet sein müssen, alle 2 Stunden zu erneuern, sowie dieselben in einem luftdicht verschliessbaren Metallkasten einem starken erkalteten und durch concentrirte Schwefelsäure entwässerten und sterilisirten Luftstrome auszusetzen. Das Entwässern der Hefe muss schnell und kalt geschehen. Da die Hefe anfangs feucht ist, so werden die Packete schon hierdurch so dicht geschlossen, auch durch Eintrocknen der Hefe zugeklebt, dass ein Auseinanderfallen derselben unmöglich ist. Nach gehörigem Eintrocknen der Hefe werden die Packete in ein Blechgefäss gepackt, in der Weise, dass jedes Packet mit einer Lage kalten sterilisirten (3 Stunden hindurch auf 150° erhitzten) gebrannten Gypses umgeben wird. Der Gyps entzieht nun noch während der Lagerung der Hefe weitere Reste Wassers. Zum Schlusse werden die Blechkästen (etwa 7 Kilogrm. Hefe in 100 Packeten enthaltend) verlöthet. — Bei der Ingebrauchnahme einer so conservirten untergährigen Bierhefe werden zunächst die Hüllen bis auf die letzten Papierreste entfernt, für 1 Kilogrm. ursprünglicher Presshefe mit etwa 10 Liter Bierwürze von 12,5° angestellt, mit weiteren 20 Litern Würze von 10° versetzt, sobald Kräusenbildung eintritt, schliesslich mit 2 Hektoliter Würze von 6° weiter angestellt nach eingetretener Kräusenbildung, bis schliesslich die Ueberführung der Gährung in grosse Bottiche bei 5° ermöglicht ist.

B. *Wein.*

Zur Herstellung eines Reblausmittels wird nach H. Nowak (D. R. P. Nr. 43 643) degrasartiges Fett erst langsam, später stärker erhitzt und destillirt, das hieraus gewonnene Oel mit Schwefelsäure und die entstandene Lösung mit Wasser gemischt, das schwefelsaure Wasser abgezogen, die zurückbleibende theerartige Sulfosäurelösung

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *11.
2) Wochenschrift f. Bierbr. 1888 S. 746.

mit Aetznatronlösung in der Wärme behandelt und diese Lösung eingedampft.

Gährungsversuche von L. Portes[1]) ergaben, dass das Gypsen des Mostes den Alkoholgehalt des Weines nicht beeinflusst.

Die Concentration des Mostes im Vacuum soll sich nach A. Roberts[2]) in den südlichen Ländern, besonders Spanien, Italien und Californien bewähren. Der Most sammelt sich in einem grossen, etwa 10 Kubikm. haltenden Behälter, bevor derselbe durch einen Vorwärmer in die Vacuumapparate gezogen wird. Diese sind auf einem Eisenbahnwagen mit der Luftpumpe gelagert und enthalten 15 Kubikm. Raum, sie haben die Form eines Koffers und sehr weite Domöffnung. Jeder Apparat verdampft 2 bis 3 Kubikm. Wasser die Stunde und hat seine eigne Dampfluftpumpe. Den Dampf liefert ein Lokomotivkessel auf Rädern. — Während der Concentration des Saftes werden die Hülsen der Trauben in einer hydraulischen Presse zu reinen harten Kuchen gepresst, aber gar nicht erhitzt. Diese aus Traubenhülsen bestehenden Kuchen kommen in einen Kupfercylinder, in welchem sie mit dem concentrirten Moste getränkt werden. In Fässer verpackt, wird das fertige Produkt nach Frankreich und England versandt. Dasselbe ist im Markte nicht zu haben, es gelangt erst vergohren als Wein auf den Markt, und die Bereitung des Weines aus concentrirtem Moste wird in Frankreich sehr geheim gehalten, weil die Producenten das Vorurtheil der Abnehmer und den Neid der Nachbarn fürchten. In England ist der concentrirte Traubensaft als solcher für Bereitung von moussirenden ausgegohrenen Getränken, Wein wie auch für Marmeladen-Gelés u. dergl. Handelsartikel. In Deutschland ist die Einführung wegen des hohen Zolles gänzlich ausgeschlossen, doch gelangen erhebliche Mengen dorthin als Wein, der an Güte dem in Frankreich gewachsenen Produkte mindestens gleichkommt.

Das Elektrolysiren des Weines empfiehlt F. Mengarini[3]) besonders, um denselben zum Verschicken haltbar zu machen. Die Dauer der Elektricitätswirkung ist für die Weine verschieden; das Ende derselben wird durch die Geschmacksprobe bestimmt.

Die in Frankreich noch gebräuchliche Weinklärung durch frisches Blut ist nach Gallier[4]) bedenklich, weil das Blut von tuberkulösen Thieren Krankheitsstoffe in den Wein bringt.

Analysen reiner 1885er Weine aus Elsass-Lothringen gibt C. Amthor[5]):

---

1) Archiv de pharm. 1888 S. 105; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 105.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 20 S. 178.
3) Gazz. chim. 1888 S. 162.
4) Journ. de pharm. et de chim. 16 S. 310.
5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 610.

In 100 Kubikcentim. Wein bei + 15°	Extract Grm.	Alkohol Gew.-Proc.	Glycerin Grm.	Freie Säure Grm.	Flüchtige Säure Grm.	Weinsteinsäure Grm.	Weinstein Grm.	Asche Grm.	Phosphorsäure Grm.	Stickstoff Grm.	Das gefundene Glycerin enthält Asche Grm.	Rein-Glycerin Grm.
Ober-Rhein.												
Bergheim, weiss . .	1,8924	6,43	0,5813	0,6650	0,0456	0	0,2444	0,1907	0,0275	0,0344	0,0211	0,5602
Herrlisheim, weiss .	1,7978	5,62	0,5748	0,7500	0,0528	—	—	0,1723	0,0243	—	0,0507	0,5241
Mittelweier, „ .	1,7882	6,00	0,4548	0,7200	0,0485	0,0150	0,2467	0,2021	0,0206	0,0436	0,0371	0,4177
„ roth . .	2,5026	8,07	0,6848	0,6400	0,0960	0	0,2021	0,2203	0,0413	0,0693	0,0426	0,6422
Nothalten, weiss . .	1,8476	7,13	0,6205	0,7100	0,0486	0,0075	0,2397	0,1644	0,0239	0,0390	0,0330	0,5875
Reichenweier, weiss	1,7878	5,44	0,5310	0,6850	0,0480	0,0112	0,2209	0,2084	0,0297	0,0364	0,0492	0,4818
Nieder-Rhein.												
Bergbieten, weiss .	1,9748	7,13	0,5583	0,8175	0,0576	0,0975	0,2585	0,2049	0,0366	0,0121	0,0624	0,4959
Epfig, weiss . . .	1,9646	5,94	0,6033	0,6850	0,0408	0	0,1927	0,2140	0,0377	0,0226	0,0440	0,5593
Kleeburg, weiss . .	2,0917	5,87	0,4867	0,7350	0,0636	0	0,2068	0,2337	0,0332	0,0318	0,0497	0,4370
Oberehnheim, weiss	1,9666	7,42	0,9788	0,6500	0,0672	0	0,2250	0,1557	0,0212	0,0256	0,1131	0,8657
St. Nabor, weiss .	1,7872	5,37	0,3932	0,7150	0,0473	0,0112	0,0846	0,1918	0,0252	0,0156	0,0233	0,3699
Sulz unterm Wald, weiss	2,0396	7,00	0,9102	0,8550	0,0375	0,0412	0,2232	0,1785	0,0313	0,0188	0,0665	0,8437
Lothringen.												
Saareinsmingen, gemischt	2,0110	3,18	0,3347	1,0425	0,0745	0,1181	0,3854	0,1980	0,0335	0,0346	0,0387	0,2960
Bliesbrücken, roth .	2,1670	6,57	0,5565	0,6525	0,0708	0	0,2444	0,2584	0,0374	0,0333	0,0507	0,5058

Weinstatistik für Deutschland. Hilger und R. Kayser[1]) stellen die für deutsche Weine bekannten Analysen zusammen.

Würtemberger Naturweine wurden untersucht[2]).

Analysen von Weinen aus Nord-Carolina veröffentlichten J. P. Venable und W. B. Phillips[3]).

Marke des Weines	Alkohol Gew.-Proc.	Weinsäure Proc.	Essigsäure Proc.	Gesammtsäure Proc.	Zucker Proc.	Gerbstoff Proc.	Extract Proc.	Asche Proc.
Dry Mish	9,64	0,568	0,041	0,609	0,31	0,025	2,459	0,128
Dry Mish	9,51	0,655	0,044	0,699	0,60	0,020	3,162	0,122
Sweet Mish	9,71	0,501	0,028	0,529	5,50	0,025	14,275	0,108
Dry Imperial Scuppernong	9,36	0,713	0,055	0,765	0,08	0,025	2,597	0,110
Dry Imperial Scuppernong	9,37	0,770	0,022	0,792	2,20	0,025	4,259	0,106
Dry Black Scuppernong	8,43	0,655	0,026	0,681	0,20	0,030	2,335	0,139
Sweet Scuppernong	9,07	0,647	0,015	0,662	5,75	0,020	13,889	0,112
Dry Norton	9,14	0,724	0,041	0,765	0,25	0,025	2,785	0,224
Sweet Norton	9,07	0,693	0,013	0,706	4,75	0,020	14,927	0,197
Dry Bulay	8,38	0,818	0,031	0,849	0,45	0,015	2,179	0,113
King Grape	12,77	0,770	—	0,770	1,75	Spur	3,320	0,173
White Victory	12,38	0,755	—	0,755	4,25	Spur	16,646	0,106
Sweet Martha	11,15	0,708	—	0,708	2,95	0,005	15,103	0,148
Sweet Concord	10,85	0,578	—	0,578	3,00	0,010	15,448	0,204
Thomasberger	11,54	0,554	—	0,554	3,00	0,010	14,931	0,090
(Claret) Ives Seedling	10,46	0,963	—	0,963	0,25	0,030	3,137	0,174
Clinton-Port	12,92	0,886	—	0,886	2,00	Spur	10,952	0,202
Dry Scuppernong	13,80	0,655	0,014	0,669	0,50	0,005	3,698	0,116
Sweet Ssuppernong	11,85	0,809	—	0,809	3,00	0,005	14,300	0,140

Bei Prüfung des Weines auf Salpetersäure ist nach E. Borgmann[4]) zu beachten, dass die Reagentien, auch die Thierkohle zum Entfärben, keine Nitrate enthält. Es ist ferner die Möglichkeit vorhanden, dass die in einem Weine enthaltene Salpetersäure nach und nach aus demselben verschwinden, beziehungsweise in andere Verbindungen übergehen kann.

Zur Prüfung von Wein auf Borsäure wurden von M. Ripper[5]) 25 bis 50 Kubikcentim. Wein in einer Platinschale bis zur Syrupsdicke eingedampft, verbrannt und die Asche mit 10 Kubikcentim. destillirtem Wasser aufgenommen. Es wurden hierauf 2 Kubikcentim. conc. Salzsäure zugesetzt, das Curcumapapier durch die Flüssigkeit gezogen und auf einem Uhrglas bei 100° getrocknet. Nach 4 bis

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 729.
2) Württemberg. Gewerbebl. 1888 S. 442; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 29.
3) Chemikerztg. 1888 S. 87.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 185.
5) Weinbau 1888 S. 331.

5 Minuten kam dann die rothe Färbung, gerade wie bei reiner Borsäure, zum Vorschein. Dieses rothgefärbte Papier wurde hiernach Ammoniakdämpfen ausgesetzt oder in eine Lösung von kohlensaurem Natron gebracht, wo die rothe Färbung in die bekannte blau-grünschwarze Färbung übergeht. Alle so untersuchten Weine gaben die Borsäurereaction. Auch in sämmtlichen Rebholzarten konnte so Borsäure nachgewiesen werden.

G. Baumert[1]) bestätigt, dass Borsäure ein normaler Bestandtheil des Weines ist, während nach den gegenwärtigen Normen für die Beurtheilung des Weines die Borsäure zu denjenigen Bestandtheilen gehört, welche Naturweinen nicht eigen sind.

Zur Bestimmung des Kupfers in Wein empfiehlt G. Kassner[2]) die elektrolytische Fällung.

Zur Bestimmung des Weinsteins im Wein werden nach B. Haas[3]) 50 Kubikcentim. Wein auf dem Wasserbade zu etwa 4 Kubikcentim. abgedampft, nach dem Erkalten 100 Kubikcentim. 95proc. Alkohol unter öfterem Umrühren hinzugefügt und bedeckt 2 Stunden stehen gelassen. Sodann wird filtrirt, Schale und Filter mit Alkohol von gleicher Stärke ausgewaschen, das Filter in ein kleines Becherglas gebracht, der an der Schale noch haftende Rest des Niederschlages mit siedendem Wasser in das Glas gespült und dann der in letzterem befindliche Weinstein, nach Zusatz von Lackmustinctur, mit Kalilauge titrirt. — Zur Bestimmung des Weinsteines werden in zwei Porzellanschalen je 50 Kubikcentim. Wein, dessen Säuregehalt vorher ermittelt ist, gebracht, sodann in die eine Schale von einer 9proc. Kaliumcarbonatlösung so viel hinzugefügt, dass die Hälfte der vorhandenen freien Säure gesättigt ist (1 Kubikcentim. dieser Carbonatlösung = 0,1 Grm. Weinsäure). Die Flüssigkeiten in beiden Schalen werden nun auf 3 bis 5 Kubikcentim. eingedampft und zu dem halbneutralisirten Weine so viel Eisessig gegeben, dass auf je 0,1 Grm. neutralisirter Säure 0,2 Kubikcentim. Eisessig kommen. Hierauf werden zu beiden Abdampfrückständen je 100 Kubikcentim. 95proc. Alkohol unter öfterem Umrühren zugesetzt und die Schalen bedeckt 2 Stunden stehen gelassen. Schliesslich wird filtrirt und weiter so verfahren, wie bei der Weinsteinbestimmung angegeben ist. Der in der zweiten Probe gefundene Mehrgehalt an Weinstein entspricht der freien Weinsäure. Zum Titriren benutzt man am besten eine Kalilauge, von der 1 Kubikcentim. = 0,01 Grm. Weinsäure entsprechend, 0,02508 Grm. Weinstein und daher 0,02 Grm. freier Weinsäure im Weine entspricht.

Glycerinbestimmung im Wein. Nach L. Weigert[4]) werden 100 Kubikcentim. nichtsüsser Wein durch Verdampfen auf dem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 3290.
2) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1888 S. 169.
3) Zeitschrift f. Nahrungsm. 1888 S. 97.
4) Mittheil. der Versuchsst. Klosterneuburg 1888.

Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen, mit stark angebogenem Ausgussschnabel versehenen Porzellanschale bis auf ungefähr 3 bis 5 Kubikcentim. (je nach dem Extractgehalte des Weines) gebracht, erkalten gelassen und sodann mit annähernd 3 bis 5 Grm. fein gepulverten gelöschten Kalkes versetzt. Man verrührt diesen möglichst innig und behandelt diesen Rückstand mit 50 bis 80 Kubikcentim. eines 90- bis 96proc. Weingeistes, indem man die Schale auf ein Wasserbad stellt und den Weingeist einige Minuten kochen lässt. Hierauf giesst man die Lösung durch ein Filter ab, zerreibt mit Hilfe eines Pistilles den in der Schale verbliebenen krümeligen Rückstand, kocht nun nochmals mit 40 bis 50 Kubikcentim. desselben Weingeistes unter stetigem Umrühren auf dem Wasserbade aus und bringt so gut als möglich den ganzen Rückstand auf das Filter. Sodann wäscht man mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes auf dem Filter aus, wozu 50 bis 80 Kubikcentim. in der Regel hinreichen. Das weingeistige Filtrat (welches zweckmässig in einem Kölbchen von 230 bis 250 Kubikcentim. Inhalt und 14 Centimeter Höhe — bei einer Halsweite von 1,8 bis 2 Centim. Durchmesser aufgefangen wird) verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. (Das Abdestilliren der Hauptmenge des Weingeistes im Wasserbade ist ohne Einfluss auf die Genauigkeit der Bestimmung und daher zulässig.) Der Rückstand wird mit 10 bis 20 Kubikcentim. absolutem Weingeist aufgenommen, mit 15 bis 30 Kubikcentim. Aether versetzt, bis zur Klärung im verschlossenen Gefässe stehen gelassen und die klar abgegossene, erforderlichenfalls filtrirte Flüssigkeit in das zu wägende Glasgefäss gebracht (das am zweckmässigsten wieder jene Form hat, welche oben angegeben wurde, d. i. ein Kölbchen von 230 bis 250 Kubikcentim. Inhalt und 14 Centim. Höhe — Halslänge 5 bis 6 Centim., Durchmesser der Halsöffnung 1,8 bis 2 Centim.). Der Rückstand und nöthigenfalls das Filter wird mit der aus 1 Vol. absolutem Alkohol und 1,5 Vol. Aether bestehenden Flüssigkeit ein- bis zweimal nachgewaschen. — Die so erhaltene Lösung des Glycerins wird im Wasserbade vom Alkoholäther befreit (auch hier ist ein Abdestilliren der Hauptmenge des Alkoholäthers im Wasserbade nicht ausgeschlossen), bis der Rückstand dickflüssig zu werden beginnt und nun trocknet man im Wassertrockenschrank so lange, bis ein halbstündiges weiteres Trocknen nur einige Milligramme Differenz in der Wägung ergibt; bei Anwendung obiger Kölbchen ist dies meist nach $2^1/_2$ Stunden der Fall. — Bei Süssweinen (über 5 Grm. Zucker in 200 Kubikcentim. Wein) werden 50 oder 100 Kubikcentim. in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft, die noch warme Flüssigkeit in einen Kolben gebracht mit Hilfe von etwas erwärmtem 96proc. Alkohol, die in der Schale bleibenden Flüssigkeitsreste noch hinzugefügt und wird so viel Alkohol zugegeben, dass die gesammte Weingeistmenge gegen 100 Kubikcentim. beträgt. Nun erwärmt man am Wasserbade ganz wenig, dass sich die ganze Masse löst, setzt nach dem Abkühlen das $1^1/_2$fache Vol. Aether zu, schüttelt gehörig und lässt in der Kälte ab-

setzen. Hierauf giesst man die alkoholätherische Lösung ab und wiederholt die Extraction des Glycerins nochmals mit kleineren Mengen Alkohols unter Zusatz der $1^1/_2$fachen Menge Aethers. Die zu vereinigenden alkoholätherischen Auszüge werden vom Alkoholäther durch Abdestilliren befreit und der Rückstand im Kolben selbst oder in der Porzellanschale unter Zusatz von Kalk wie oben behandelt. Das erhaltene Glycerin ist in diesem Falle stets auf Zucker quantitativ zu prüfen und dieser beziehungsweise in Abzug zu bringen. (J. 1887. 994.)

Das Färben der Weine mit Theerfarbstoffen verwirft L. Rösler[1]), ebenso die Verwendung der Salicylsäure, während die der Schwefligsäure unentbehrlich ist, weil schon sehr geringe Mengen derselben genügen, um verzögernd auf die Entwickelung gewisser Organismen im Weine zu wirken oder dieselben zu tödten. So wirkt z. B. auf die Entwickelung von Mycoderma vini, des Kahmpilzes im Weine, schon eine Menge von 0,001 Proc. Schwefligsäure verzögernd ein, und 0,01 Proc., eine Menge, welche durchschnittlich vom Weine aufgenommen wird, wenn man ihn in ein Fass füllt, in welchem Schwefel bis zum Erlöschen gebrannt hat, ist schon im Stande, für längere Zeit, selbst unter ungünstigen Bedingungen, das Kahmigwerden des Weines zu verhüten. Auch das Reinhalten der Fässer wäre ohne Schwefligsäure praktisch kaum durchführbar. Trotzdem haben sich vielfach Stimmen gegen die Anwendung der Schwefligsäure bei der Weinbereitung und Kellerwirthschaft erhoben und in Folge einer Verordnung des k. ungarischen Ministeriums gegen übermässig geschwefelte Weine hat sich zum Theil eine falsche Auffassung der Sachlage festgesetzt, welche zur Vernichtung des Weines und zur Bestrafung des Weinhändlers führte. Die meisten Sachverständigen haben sich nämlich auf Grund der ungarischen Verordnung mit einer von Wartha vorgeschlagenen qualitativen Nachweisung der Schwefligsäure im Weine begnügt und darauf hin ihr abfälliges Urtheil über die Zuträglichkeit eines Schwefligsäure enthaltenden Weines gegründet, ohne auch nur zu berücksichtigen, dass naturgemäss ein Wein, der für den weiteren Versandt eben erst in frisch geschwefelte Fässer abgefüllt worden war, unter allen Umständen auch freie Schwefligsäure enthalten wird, in den weitaus meisten Fällen aber gewiss nicht mehr als höchstens 0,01 Proc., eine Menge, welche sich, bis der Wein zum Genuss gelangt, längst auf ein Minimum vermindert haben wird. — Jene Fälle, in welchen sich der Gehalt an Schwefligsäure bis zu 0,02 Proc. steigert, stehen schon ganz vereinzelt da, wie ein Blick auf nachstehendes Verzeichniss der in Klosterneuburg ausgeführten Bestimmungen zeigt. Bei den meisten auf einen Gehalt an Schwefligsäure hier untersuchten Weinen konnte dieselbe überhaupt quantitativ gar nicht mehr bestimmt werden, obgleich der qualitative Nachweis sehr wohl noch geführt werden konnte.

---

1) Mittheil. der Versuchsst. Klosterneuburg 1888.

Sorte und Jahrgang	Freie Schwefligsäure		Gramm Kaliumsulfat im Liter
*Kadarka 1879, Landesanstalt St. Michele (Tirol)	0,000691	Proc.	0,852
Weisswein unbestimmter Herkunft	0,0007	„	0,386
*Riesling 1878, Landesanstalt St. Michele (Tirol)	0,000829	„	0,858
*Kleinweiss 1879, desgl.	0,000820	„	0,642
Ausbruchwein	0,0011	„	—
Gumpoldskirchner Weisswein 1869	0,0011	„	—
*Traminer 1880 (Tirol)	0,00111	„	0,621
*Ruländer 1879, Landesanstalt St. Michele (Tirol)	0,00126	„	0,819
Weisswein unbestimmter Herkunft	0,0013	„	0,440
*Traminer 1879, Landesanstalt St. Michele (Tirol)	0,00139	„	0,538
Vöslauer Rothwein	0,0015	„	—
Gumpoldskirchner Weisswein, Braut von Oesterreich, 1868	0,0015	„	1,272
Rothwein (Budai)	0,0019	„	0,897
Weisswein unbestimmter Herkunft	0,0025	„	0,664
*Pikerer Weisswein (Steiermark)	0,00280	„	0,503
*Schatzenberger (Steiermark)	0,00280	„	0,533
Retzbacher Langenlois 1868	0,0029	„	0,747
Weisswein unbestimmter Herkunft	0,0031	„	0,43
„ aus Aracsen in Ungarn 1885	0,0032	„	0,305
Tokayerwein	0,0033	„	0,838
*Bisamberger 1868	0,00332	„	0,455
Fett-Ausbruch	0,0045	„	1,247
Weisswein von Hernals (Niederösterreich)	0,00467	„	0,449
Sylvaner 1878 (Stift Klosterneuburg)	0,00495	„	1,060
Pfaffstädter Weisswein 1884	0,0051	„	—
Weisswein unbestimmter Herkunft	0,00512	„	1,387
Kahlenberger 1846 (Stift Klosterneuburg)	0,00550	„	1,522
Klosterneuburger	0,00578	„	0,777
Gumpoldskirchner Weisswein 1876	0,0066	„	—
Traminer 1875 (Stift Klosterneuburg)	0,00660	„	1,192
Schillerwein	0,00756	„	0,069
Desgl.	0,00756	„	0,070
*Luttenberger (Steiermark)	0,00717	„	0,694
Schillerwein	0,00768	„	0,70
Weisswein aus Ziersdorf (Niederösterreich)	0,00768	„	0,70
Schillerwein	0,00768	„	0,71
Gumpoldskirchner Weisswein 1874	0,0077	„	—
Wiener Schankwein	0,00827	„	0,389
Gumpoldskirchner Weisswein 1872	0,0092	„	—
Weisswein aus Ungarn	0,0093	„	1,181
Schillerwein	0,01028	„	0,062
Weisswein aus Ziersdorf (Niederösterreich)	0,01036	„	0,615
Schillerwein	0,01044	„	0,061
Most aus Steiermark	0,0106	„	0,392
Weisswein aus Niederösterreich	0,01208	„	0,917
Most aus Grinzing (Niederösterreich)	0,01212	„	0,641
*Luttenberger Auslese (Steiermark)	0,0129	„	1,128
*Jerusalemer Eigenbau, Pettau (Steiermark)	0,0147	„	0,888
*Jerusalemer Eigenbau, 1862, Pettau (Steiermark)	0,0204	„	0,895

Die mit * versehenen Weine waren 1882 in Triest in Flaschen ausgestellt und prämiirt worden, von da gelangten sie erst drei Jahre später zur Untersuchung in das Laboratorium der Versuchsstation, behielten also so lange noch diese nicht unbeträchtlichen Mengen Schwefligsäure.

Die medicinische Facultät der Universität Wien erstattete darauf folgendes Gutachten:

1. Durch das Färben des Weines wird die Qualität desselben entschieden nie verbessert, wohl aber wird durch die Anwendung von solchen Farbstoffen, welche der Gesundheit nachtheilig sind, dieses Genussmittel verdorben. Die Farbstoffe, welche nach den Erfahrungen des Professor Roesler jetzt, seitdem die Anwendung des Fuchsins verboten ist, in Gebrauch gekommen sind, gehören zumeist der Gruppe der sogenannten Oxyazofarbstoffe an, welche nach der Art ihrer Bereitung vor den meisten Fuchsinsorten des Handels das voraus haben, dass sie nicht arsenhaltig sind; das zum Weinfärben gleichfalls oft benützte Safranin enthält übrigens häufig beträchtliche Mengen von Arsen, weil zu seiner Bereitung nach einem bestimmten Verfahren Arsensäure in Anwendung kommt.

Dass ein arsenhaltiger Farbstoff zum Weinfärben als unzulässig erklärt werden muss, ist selbstverständlich, aber auch die anderen genannten Theerfarbstoffe sollen zu diesem Zwecke nicht zugelassen werden, denn wir kennen ihre Wirkungen auf den menschlichen Organismus nicht; es liegen darüber keine Beobachtungen vor, es ist aber sehr wohl möglich, dass sie, wie manche andere Theerfarbstoffe, von denen dies bekannt ist, schädlich wirken. Wollte man die Anwendung der Theerfarbstoffe zum Färben des Weines gestatten, so würde man überdies der immer mehr überhandnehmenden Fälschung der Nahrungs- und Genussmittel nur Vorschub leisten. Referent würde demnach empfehlen, es sei die Anwendung aller wie immer Namen habenden Theerfarbstoffe zum Färben von Wein, sowie von Nahrungs- und Genussmitteln überhaupt zu verbieten.

2. Von der chemisch reinen Salicylsäure weiss man, dass dieselbe in kleinen Quantitäten von den meisten Menschen bei innerlichem Gebrauche anstandslos vertragen wird; aber empfindliche Individuen vertragen sie doch nicht, sondern erleiden Störungen im Verdauungsapparate. Es kommen im Handel Sorten von Salicylsäure vor, die nicht chemisch rein sind, obwohl sie ein sehr schönes Aussehen besitzen, sondern mannigfache Verunreinigungen enthalten, welche gesundheitsschädlich sind; diese Beimengungen lassen sich, wenn solche unreine Salicylsäure in einer Flüssigkeit, z. B. in Wein gelöst wird, nur sehr schwer oder gar nicht nachweisen. Aus diesem Grunde und weil die Anwendung der Salicylsäure für die Weinproducenten, sowie für den Weinhändler entbehrlich ist, beantragt der Referent dem hohen Ministerium zu empfehlen, es sei die Beimischung von Salicylsäure zum Weine nicht zu gestatten.

3. Bezüglich der Anwendung der Schwefligsäure in der Kellerwirthschaft, d. h. zum Conserviren des Weines, liegt die Beantwortung der aufgeworfenen Frage nicht so einfach, wie bezüglich der Anwendung der Theerfarbstoffe und der Salicylsäure. Auf der einen Seite erklären die Weinproducenten, dass sie ohne Schwefeln der Fässer nicht bestehen können, auf der anderen Seite ist, da die Schwefligsäure entschieden giftig wirkt, selbst wenn sie in kleinen Mengen dem Organismus einverleibt wird, vom sanitären Standpunkte ein Gehalt des Weines an Schwefligsäure unzulässig.

Da nach den von mir eingeholten Ansichten sehr erfahrener und reeller Weinproducenten ein mässiges Schwefeln genügt, um den Wein zu conserviren und da die dabei in den Wein gelangende Schwefligsäure bald zu Schwefelsäure oxydirt wird, welche einen normalen Weinbestandtheil bildet, da ferner dermalen über die noch zulässigen minimalen Mengen von Schwefligsäure, welche den menschlichen Organismus nicht schädlich afficiren, nichts Genaues bekannt ist, so wird man zwar das Schwefeln der Fässer nach wie vor gestatten können, aber man wird verlangen müssen, dass der Wein erst dann zum Consum gelange, wenn die Schwefligsäure aus demselben bereits vollständig verschwunden, also in Schwefelsäure übergegangen ist. Um zu verhindern, dass der Wein durch wiederholtes Schwefeln nicht zu reich an Schwefelsäure, bez. an schwefelsauren Salzen werde, die ja in grösserer Menge in einem Genussmittel nicht gleichgiltig sind, so wäre zu empfehlen, die von anderen Staaten acceptirte Maximalmenge der Schwefel-

säure, welche 2 Grm. neutralem schwefelsauren Kalium im Liter Wein entspricht, anzunehmen und demnach jeden Wein als unzulässig zu erklären, der mehr Schwefelsäure enthält.

Wien, am 29. November 1885.

Dr. E. Ludwig m. p. Professor Toldt, d. Z. Decan, m. p.

Ein zweites Gutachten derselben Facultät lautet:

Dass der Genuss von frischgeschwefeltem Weine, in welchem also die Oxydation der aufgenommenen Schwefligsäure noch keine grossen Fortschritte gemacht hat, selbst bei Personen, die an Weingenuss gewöhnt sind, unerträglichen Kopfschmerz bewirkt, ist bekannt, und ebenso ist sichergestellt, dass manche Menschen selbst gegen einen sehr geringen Gehalt des Weines an Schwefligsäure empfindlich sind.

Man wird daher nach wie vor den Wunsch festhalten müssen, dass die Getränke, welche durch irgend welche Operationen, also insbesondere durch das Schwefeln der Gährgefässe und Fässer einen Gehalt an Schwefligsäure acquiriren, erst dann zum Consum gelangen, wenn diese bereits zu Schwefelsäure oxydirt ist.

Da dieser Zustand namentlich beim Bier nur schwer und erst nach sehr langer Zeit eintritt, so wird man, um den unabweislichen Forderungen der Praxis entgegen zu kommen, eine sehr geringe Menge von Schwefligsäure zulassen müssen, eine Spur, von welcher man nach dem, was über die Dosirung der Schwefligsäure als Arzneimittel einerseits und über ihr Vorkommen in Getränken, welche ohne Schaden genossen werden, andererseits bekannt ist, behaupten kann, dass sie der Gesundheit nicht nachtheilig sein werde.

Nach den vom Professor Roesler gegebenen Ausführungen (S. 1040) enthält Bier, das mit geschwefeltem Hopfen bereitet ist, im Liter 0,00783 Grm. Schwefligsäure und eben so viel enthalten die Tiroler Weine von St. Michele.

In Bayern werden erst Biere, welche einen grösseren Gehalt an Schwefligsäure aufweisen, als verdächtig angesehen. Dieser Gehalt entspricht einer Verdünnung von ungefähr 8 Gewichtstheilen Schwefligsäure (richtiger Schwefligsäureanhydrid) auf 1 000 000 Th. Flüssigkeit, also Bier oder Wein.

Eine Lösung der Schwefligsäure von dieser Verdünnung wird, selbst wenn grössere Quantitäten derselben genossen werden, die Gesundheit nicht beeinträchtigen. Demnach wird man Bier, Wein oder Getränke überhaupt, welche im Maximum 8 Milligrm. Schwefligsäureanhydrid im Liter enthalten, vom sanitären Standpunkte für den Consum noch als zulässig bezeichnen können, einen höheren Gehalt an Schwefligsäureanhydrid aber entschieden als unzulässig erklären müssen.

Wien, am 19. März 1887.

E. Ludwig m. p., d. Z. Decan.

Ueber den Zusatz von Glycerin zu geistigen Getränken erstattete dieselbe Facultät folgendes Gutachten:

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen der physiologischen Forschung ist es nicht gestattet, dem Glycerin Werth und Bedeutung eines Nahrungs- oder Genussmittels zuzuerkennen.

In chemisch reinem Zustande verhält es sich bei innerlicher Anwendungsweise in kleinen Gaben ziemlich indifferent und wird bei entsprechender Verdünnung gut vertragen.

Gaben von 15 bis 30 Grm. wirken gelinde abführend, grössere Dosen, namentlich auf einmal einverleibt, können verschiedenartige Störungen im Organismus, insbesondere Nieren- und Blasenreizung hervorrufen.

Es entfällt demnach jeder Beweggrund, diese für die Functionen des Organismus zum wenigsten nutzlose, in grösseren Gaben dieselben jedoch schädigende Substanz in den Körper einzuführen. Die gestellte Frage, welche Quantitäten von Glycerinzusatz zu geistigen Getränken, Liqueuren, Extracten und Fruchtsäften als gesundheitsschädlich zu betrachten seien, kann demnach nicht einfach biologischen Erwägungen entsprungen sein; nach diesen müsste man ohne weiteres jeden Zu-

satz von Glycerin zu Nahrungs- oder Genussmitteln zum mindesten für höchst überflüssig erklären und von diesem Standpunkte aus wäre es überhaupt schwer zu begreifen, wozu denn eigentlich die ganze Frage und zwar in dieser Fassung gestellt werden musste.

Die Erklärung hierfür liegt zunächst in der Angabe des Fragestellers, dass nach den im Klosterneuburger Laboratorium ausgeführten Untersuchungen in von ihm selbst aus dem Verschleisslokale des Johann Hoff in Wien entnommenen Proben des Malzextract-Gesundheitsbieres, welches häufig von Aerzten empfohlen wird, bei einem Extractgehalte von 116 Grm. im Liter 64 Grm. Glycerin, in manchen Proben sogar bis 69 Grm. im Liter vorhanden sind; und dass ihm keinerlei Normen darüber bekannt seien, welche Quantitäten von Glycerin in einem Getränk als gesundheitsschädlich zu betrachten sind.

Ferner ist hierbei das natürliche Vorkommen von Glycerin in Getränken, bei deren Bereitung die Gährung eine Rolle spielt, sowie die Erfahrung in Betracht zu ziehen, dass solchen Getränken in betrügerischer Absicht oft noch wechselnde Mengen von Glycerin zugesetzt werden.

Die in reinen Naturweinen, sowie in vollkommen correct erzeugten Bieren enthaltenen Mengen von Glycerin sind so gering, dass ihnen in gesundheitlicher Beziehung keine Bedeutung beigelegt werden kann.

Auch ist kaum anzunehmen, dass diese geringen Glycerinmengen von wesentlichem Einflusse auf das schöne Aussehen, den Wohlgeschmack und die Haltbarkeit jener Getränke sein können.

Was tadellos erzeugten Bieren und reinen Naturweinen von jenen an Getränken so geschätzten Eigenschaften zukommt, das verdanken sie demnach nicht dem Minimum von Glycerin, das in ihnen naturgemäss enthalten ist, sondern zumeist den übrigen Bestandtheilen, welche bei reinlicher, correcter Bereitung mit Ausschluss aller künstlicher Zusätze, bei sorgsamer Pflege und Aufbewahrung in den für die Reife und tadellose Qualität des Naturproduktes eigenthümlichen und richtigen Mengenverhältnissen gebildet worden. Auch nach dieser Seite liegt demnach nicht der geringste Grund vor, die in geistigen Getränken natürlich vorkommenden Glycerinmengen durch künstliche Zusätze willkürlich zu erhöhen.

Man hat nun aber herausgefunden, dass die geschätzten, und daher Preis bedingenden Eigenschaften des Bieres und Weines, welche, wie soeben dargelegt wurde, in reinen Naturprodukten nicht dem geringen Gehalte an Glycerin zugeschrieben werden können, zum Theil und bis zu einem gewissen Grade durch einen Zusatz von Glycerin vorgetäuscht werden können, und man bedient sich daher dieser Substanz zu dem betrügerischen Zwecke, um niedere Sorten als feine Erzeugnisse, schlecht gerathene oder theilweise schon verdorbene Produkte als qualitätsmässige und preiswürdige Waare an den Mann zu bringen.

In manchen Brauereien hat sich der Brauch eingeschlichen, dem Biere nach der Gährung noch eine nicht unbedeutende Menge von Glycerin (auf den Hektoliter 0,5 bis 1 Liter und darüber) zuzusetzen, und dieses Vorgehen wird von den Fälschern mit dem Hinweise darauf zu rechtfertigen gesucht, dass hierdurch ja nur eine gewisse Quantität mehr dem Getränke von einem Bestandtheile zugeführt wird, welchen es ohnehin schon von Natur aus enthält.

Dass eine derartige Begründung der Verfälschung von Naturprodukten absolut unzulässig ist, liegt auf der Hand; anderenfalls müsste ja auch der Zusatz von Wasser zur Milch und zu verschiedenen Getränken, sowie die Erhöhung des Salzgehaltes solcher durch einen an und für sich gewiss nicht gesundheitsschädlichen Mehrzusatz und dergleichen als etwas ganz Harmloses erscheinen.

Ein Zusatz von derartigen Substanzen zu geistigen Getränken wird jedoch von den Fälschern keineswegs beliebt, und gerade das Glycerin ist es, welches sich in dieser Hinsicht ihrer besonderen Gunst und Werthschätzung erfreut.

Das kommt daher, dass es unter allen Umständen mit dem Zusatze von Glycerin zu geistigen Getränken auf eine Irreführung, einen Betrug des consumirenden Publikums abgesehen ist und weil gerade diese Substanz

in vielen ihrer Eigenschaften eine genügende Handhabe bietet, diese Täuschung und Uebervortheilung des Publikums erfolgreich durchzuführen.

Dass ein solcher Zusatz von Glycerin zu geistigen Getränken stattgefunden habe, wird selbstverständlich von den Fälschern immer verschwiegen, denn es soll in den Consumenten der Glaube geweckt werden, dass insbesondere beim Biere der süssliche runde Geschmack, die sogenannte Vollmundigkeit, das klare glänzende Aussehen, die feine und nachhaltige Schaumbildung durchaus nicht etwa von Glycerin herrühren, sondern von der Reichhaltigkeit und richtig verhältnissmässigen Zusammensetzung solcher Bestandtheile, welche von einem tadellos hergestellten Produkte mit Wohlgefallen und Behagen wahrgenommen werden.

Der Consument soll in dem Wahne gehalten werden, dass das mit Glycerin vermengte Bier ein extractreicheres sei, als es wirklich ist.

Zu dem kommt noch, dass der Brauer durch Glycerinzusatz oft beim Brauen, bei der Pflege und Aufbewahrung des Bieres begangene, sei es absichtliche oder nicht absichtliche Fehler, zu verdecken sucht.

Wenn ein dünnes, insbesondere mit Hilfe von Kartoffelzucker hergestelltes und daher rasch vergährendes Bier einigermaassen haltbar gemacht werden soll, muss es einen starken Hopfenzusatz erhalten, dadurch wird aber seine Bitterkeit unverhältnissmässig erhöht, und trotzdem bleibt es, wie der Kunstausdruck lautet, dünn und ohne Körper.

Dieser Uebelstand macht sich um so mehr bemerklich, wenn, wie dies gewöhnlich geschieht, für solche Biere nicht frischer und tadelloser Hopfen, sondern alte, verlegene, verdorbene Waare oder Surrogate in Anwendung genommen werden.

In solchen Nöthen greift der Producent zum Glycerin, welches den Hopfenzusatz zum grossen Theile erspart, dem Biere eine gewisse Consistenz und eine Haltbarkeit verleiht, welche ein so zugerichtetes Getränk wirklich in keinem Falle verdient.

Aehnliche Verhältnisse haben auch die künstliche Zugabe von Glycerin zum Weine in verbreitete Anwendung gebracht.

Mit Glycerin bereitete sogen. Hopfenextracte und mit schwefliger Säure gesättigte Glycerinlösungen, spielen in der Wein- und Bierfabrikation eine grosse Rolle.

Für Fruchtsäfte und Extracte kommt zu bemerken, dass dieselben, wenn sie nicht mit reichlichem Zuckerzusatze und besonderer Sorgfalt hergestellt werden, leicht dem Verderben unterliegen.

Dieses kann, wie bekannt, durch einen Zusatz von Salicylsäure oder Glycerin, oder von diesen beiden Substanzen, verhütet werden. Während aber die Salicylsäure nur die unerwünschte Gährung und Zersetzung hintanhalten soll, fällt dem beigemischten Glycerin vermöge seines eigenthümlichen Geschmackes noch die Aufgabe zu, das Vorhandensein reichlicher Zuckermengen, also eines wichtigen und werthvollen Nahrungsmittels, vorzutäuschen.

Aehnlich verhält sich die Sache bei Liqueuren, deren Süssigkeit und Consistenz der Consument einem reichen Gehalte an Zucker zu verdanken glaubt.

In diesen letztgenannten Fällen wird erfahrungsgemäss von Glycerin eine keineswegs bescheidene, sondern eine geradezu dreiste Anwendung gemacht.

Die bisherigen Auseinandersetzungen haben sich damit begnügt, darzuthun, dass künstliche Glycerinzusätze zu Nahrungs- und Genussmitteln unter allen Umständen als Fälschungen und als Uebervortheilung des consumirenden Publikums betrachtet werden müssen, selbst wenn diese Zusätze in geringen Mengen und mit reinstem Materiale vorgenommen werden.

Dieses betrügerische Treiben muss jedoch ausserdem noch vom gesundheitlichen Standpunkte aus eine scharfe Verurtheilung erfahren, und zwar deshalb, weil die zu solchen Verfälschungen gewöhnlich in Anwendung gelangenden billigeren Glycerinsorten meistens mit Ameisensäure, anderen freien Fettsäuren und mit Oxalsäure verunreinigt sind und aus diesem Grunde ohne Weiteres als gesundheitsschädlich erachtet werden müssen. Hiermit könnte die gestellte Frage über die Gesundheitsschädlichkeit von Glycerinzusätzen zu Nahrungs- und Genussmitteln principiell insoweit als erledigt angesehen wer-

den, als jeder künstliche Zusatz dieser Substanz vom gesundheitlichen Standpunkte aus abzulehnen ist.

Wegen des natürlichen Vorkommens von Glycerin in Flüssigkeiten, welche zum Zwecke ein Stadium der Gährung durchgemacht haben, wäre es jedoch höchst wünschenswerth, eine Grenze angeben zu können, bis zu welcher der Glyceringehalt vergohrener Flüssigkeiten unter natürlichen Verhältnissen hinaufreicht, und über welche hinaus ein nachheriger künstlicher Zusatz dieser Substanz angenommen werden darf.

Für die Aufstellung solcher Grenzwerthe sind bisher die nöthigen wissenschaftlichen Unterlagen nicht gegeben.

In dieser Hinsicht ist zunächst zu bemerken, dass es bisher noch immer an einer exacten Methode gebricht, das Glycerin genau quantitativ zu bestimmen.

Der deutsche Brauerbund hat neuestens einen Preis auf die beste Methode der quantitativen Bestimmung desselben im Biere ausgeschrieben. Dem gegenüber entbehren sonach alle bisherigen Angaben über die in gegohrenen Getränken und Präparaten natürlich vorkommenden Glycerinmengen noch jeder Sicherheit, welche für die Aufstellung von Grenzwerthen vor Allem unerlässlich ist.

Aus den bis jetzt vorliegenden Angaben über den Glyceringehalt reiner Naturweine und tadellos bereitetem Biere lässt sich jedoch andererseits entnehmen, dass hier ziemlich bedeutende Schwankungen vorkommen können, deren Abhängigkeit von verschiedenartigen Einflüssen noch lange nicht genügend klargestellt erscheint.

Auch aus diesem Grunde ist die Herstellung der gedachten Grenzzahlen vorläufig nicht möglich, und es muss im concreten Falle dem Analytiker anheimgestellt bleiben, aus dem Gesammtergebnisse der Untersuchung einer Bier- oder Weinprobe mit Berücksichtigung anderer wichtiger Verhältnisse — wie der Provenienz, der Bereitungsweise u. s. w., den Schluss zu ziehen, ob die gefundenen Glycerinmengen natürlichen Verhältnissen entsprechen, oder ob mit Wahrscheinlichkeit oder mit Gewissheit ausgesagt werden kann, es habe ein künstlicher Glycerinzusatz stattgefunden.

Wenn also in dem Hoff'schen Malzextract-Gesundheitsbiere Glycerinmengen nachgewiesen werden konnten, welche die gewöhnlich im Biere enthaltenen Quantitäten um das Zehn- bis Zwanzigfache übersteigen, und welche nach ihrem Verhältnisse zum Alkoholgehalte zu schliessen, unmöglich bei der Gährung dieses Bieres entstanden sein können, so kann es wohl nicht dem geringsten Zweifel unterliegen, dass hier ein künstlicher Glycerinzusatz stattgefunden hat, welcher mit Rücksicht auf seine beträchtliche Menge, sowie auf den Umstand, dass dieses Malzextract-Gesundheitsbier häufig an Kranke empfohlen wird, ohne Bedenken als gesundheitsschädlich bezeichnet werden kann.

Die gestellte Frage wird somit dahin beantwortet, dass jeder künstliche Zusatz von Glycerin zu Nahrungs- und Genussmitteln, und daher auch zu geistigen Getränken, Liqueuren, Extracten und Fruchtsäften vom gesundheitlichen Standpunkte aus als bedenklich erklärt werden muss, und — dass es vorläufig nicht möglich ist, allgemein giltige Grenzzahlen darüber aufzustellen, welche Quantitäten von Glycerin in gegohrenen Getränken als von Natur aus in ihnen enthalten oder als hinterher künstlich zugesetzt zu betrachten sind.

Wien, den 24. Jänner 1887.

Professor Dr. E. Ludwig m. p.
d. Z. Decan.

Zur Bestimmung der Salicylsäure im Wein werden nach L. Weigert[1]) gleiche Volumtheile Chloroform (bei gerbstoffreichen Rothweinen aber ist statt Chloroform Schwefelstoff zu nehmen) und Wein in einem verschliessbaren Cylinder, vorsichtig durcheinanderfliessen

1) Mittheil. d. Versuchsstat. Klosterneuburg 1888 S. 55.

gelassen, so dass keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Vermischung beider Flüssigkeiten stattfindet. Ein fünfzigmaliges Umkehren des Cylinders genügt vollständig, um dieses Ziel zu erreichen, wenn man Sorge getragen hat, dass keine oder nur eine kleine Luftblase im Cylinder zurückgeblieben ist. Man giesst hierauf in einen trockenen Scheidetrichter und filtrirt die Chloroform- (oder Schwefelkohlenstoff-)flüssigkeit durch ein trockenes Papierfilter, welches die letzten Reste der wässerigen Flüssigkeit zurückzuhalten bestimmt ist. Von dem Filtrat werden 30 Kubikcentim. des Chloroforms (oder Schwefelkohlenstoffes) mit 10 Kubikcentim. einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung versetzt und gut durchgeschüttelt. Eine entstehende braunviolette oder reinviolette Färbung zeigt an, dass dem Weine Salicylsäure zugesetzt wurde. (Vgl. J. 1887. 983.)

Die Versuche über den Einfluss der Salicylsäure auf den Verlauf der Gährung ergaben folgende Resultate (Gewichtsproc.):

Grm. Salicylsäure im Hektol.		Alkohol	Extract	Freie Säure	Glycerin	Verhältniss des Glycerins zu 100 Gewichtstheilen Alkohol
filtrirter Kadarkamost	20	8,11	4,8	0,57	0,318	3,9
	30	6,91	8,8	0,59	0,265	3,83
	40	4,69	11,5	0,6	0,205	4,38
unfiltrirtes Mostgemisch	20	6,65	2,89	0,87	0,73	10,9
	40	6,07	3,6	0,84	0,61	10,0

Ein Zusatz von 20 bis 40 Grm. Salicylsäure ist somit nicht im Stande, die Mostgährung dauernd zu verhindern. Die Gährung ist eine verlangsamte, tritt viel später ein als sonst und hört bei einem niedereren Vergährungsgrade auf, als wie bei normalen Mosten. — Gleiche Mengen von Salicylsäurezusätzen bedingen nicht nothwendig gleiche Grade der Vergährung. Das Verhältniss des gebildeten Glycerins auf je 100 Th. Alkohol berechnet, wird durch Salicylsäurezusatz zu gewöhnlichen Mosten an und für sich nicht beeinflusst und bewegt sich innerhalb der Grenzen, wie sie bei natürlich vergohrenen Mosten vorkommen (10,9 und 10,0). Ist jedoch der mit Salicylsäure versetzte Most filtrirt worden, also arm an Hefesporen, so kann dieses Verhältniss bedeutend unter jene Grenzen sinken, 3,83, 3,92, 4,38, doch sinkt dieses Verhältniss nicht mit der Menge der zugesetzten Salicylsäure.

Die zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Alkohols, Extractes und Zuckers erforderlichen Tabellen u. dgl. gibt B. Haas [1]).

Bitter gewordener Wein wird nach Versuchen desselben wieder brauchbar, wenn Luft mit der Mostpeitsche eingetrieben wird.

---

1) Mittheil. d. Versuchsstat. Klosterneuburg 1888 S. 65.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Weines bespricht L. Weigert[1]). (Vgl. J. 1887. 978. 1888. 604.)

Spectroskopische Weinprüfung empfiehlt H.W. Vogel[2]) namentlich zur Unterscheidung von Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff. Beide unterscheiden sich durch spectroskopische Reactionen bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, wodurch bei gewisser Verdünnung bei Wein ein Streif mit Maximum auf d, bei Heidelbeere ein solcher mit Maximum auf D erzeugt wird. Ferner durch Versetzen mit sehr wenig Alaun und Neutralisation mit Ammoniak; hierbei bildet Heidelbeerfarbstoff einen dauernden Absorptionsstreif auf D, unter Lackbildung, während Weinfarbstoff nur dieselbe Reaction liefert als mit Ammoniak allein. Bei nicht zu alten vergohrenen Lösungen gedachter Farbstoffe sind diese Unterschiede noch merkbar. Weinfarbstoff zeigt dann neutralisirt einen Streif zwischen C und d, Heidelbeere einen mit Maximum auf D. Das Alter und die Gährung ändern beide Farbstoffe in merklicher Weise, den Weinfarbstoff aber noch auffallender als den Heidelbeerfarbstoff. Beide zuletzt erwähnte spectroskopische Reactionen werden alsdann schwächer und treten schliesslich gar nicht mehr auf.

Zum Nachweis von Theerfarben im Wein empfiehlt P.N. Arata[3]) die Färbung von Wollfäden.

E. de la Puerta[4]) versetzt den Wein mit 2 Th. Kalkwasser; reiner Wein wird grünlich, mit Anilinfarben versetzter bleibt roth. (Vgl. J. 1887. 998.)

Zum Nachweise künstlicher Farbstoffe empfiehlt Zecchini[5]) Ausfärbeversuche auf Wolle in saurer Lösung und Untersuchung des Farbstoffes mit einigen Reagentien. Kochen mit Bleihydrat und die Probe mit Mangansuperoxyd.

Obstweine verdienen nach W. Sonne[6]) Beachtung. Johannisbeersaft enthielt 3,4 bis 7 Proc. Zucker und 1,8 bis 2,2 Proc. Säure (auf Aepfelsäure berechnet), Stachelbeersaft 6,1 bis 7,3 Proc. Zucker und 1,4 bis 1,7 Proc. Säure. Mit der entsprechenden Menge Wasser und reinem Rübenzucker versetzt, vergohren die Säfte rasch und konnten nach 15 Monaten als Obstweine in den Handel gebracht werden. Weisser (I) und rother Johannisbeerwein (II und III) und Stachelbeerwein (IV) enthielten nun in 100 Kubikcentim.:

	I	II	III	IV
Alkohol Grm. . . .	11,74	9,95	9,37	12,30
Asche Grm.	0,29	0,21	0,39	0,21
Säure (Aepfels.) Grm. .	1,01	0,92	1,09	0,95
Zucker	8,37	9,09	16,88	1,89
Glycerin	0,23	0,40	0,20	0,46
Sonst. Extract . . .	2,46	1,90	3,12	1,59

1) Mittheil. d. Versuchsstat. Klosterneuburg 1888 S. 85.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1746.
3) Gazz. chim. 17 S. 44.
4) Rev. intern. fals. 1 S. 87.
5) Chem. Centralbl. 1888 S. 306.
6) Gewerbebl. f. Hessen 1888 S. 142.

Aus der Thatsache, dass der mit Zucker und Wasser versetzte Stachelbeersaft schon nach wenig mehr wie einem Jahre fast vollständig vergohren war, während sich im Johannisbeersaft unter gleichen Verhältnissen noch viel unvergohrener Zucker nachweisen liess, ist zu schliessen, dass die Gährpilze im Stachelbeersaft einen weit günstigeren Boden für ihre Thätigkeit finden, wie im Johannisbeersaft. Es wird sich daher empfehlen, Mischungen von 1 Th. Stachelbeersaft und 2 Th. Johannisbeersaft unter Zusatz der nöthigen Mengen von Wasser und Zucker vergähren zu lassen, wodurch sich ohne Zweifel in verhältnissmässig kurzer Zeit ein vollständig fertiger Obstwein erzeugen lässt. (Vgl. J. 1887. 999.)

Weingesetz. Nach dem Entwurf des deutschen Weingesetzes dürfen
Baryumverbindungen,
metallisches Blei oder Bleiverbindungen,
Glycerin,
Kermesbeeren,
Magnesiumverbindungen,
Salicylsäure,
unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit,
unkrystallisirter Stärkezucker,
Theerfarbstoffe
oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, welche bestimmt sind, Anderen als Nahrungs- oder Genussmittel zu dienen, bei oder nach der Herstellung nicht zugesetzt werden.

Dasselbe gilt von löslichen Aluminiumsalzen (Alaun) und solche Stoffe enthaltenden Gemischen. Der Zusatz derselben zu Schaumweinen unterliegt diesem Verbote jedoch nur, insoweit in Folge dessen in einem Liter des fertigen Getränks mehr als 0,01 Grm. Alaun enthalten ist [1]).

C. *Bierbrauerei.*

Gerste und Malz. Anbauversuche mit Braugerste in Schleswig-Holstein bespricht A. Emmerling [2]).

In Weihenstephan ausgeführte Gerstenanalysen ergaben nach Krandauer [3]) folgende Procentgehalte (s. Tabelle S. 1003).

Auf die Gerstenanalysen von A. Zoebl und H. Fischer [4]) sei verwiesen. (J. 1887. 1003.)

Die Waschmaschine für vorgeweichte Gerste von Gebr. Weissmüller (*D. R. P. Nr. 43 757) besteht aus zwei, durch eine Schnecke verbundenen Siebcylindern.

Beim Gerstenweichapparate von K. Bernreuther und W. Kumpfmiller (D. R. P. Nr. 43 758 und 44 017) soll das Wasser in Bewegung erhalten werden.

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 30.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 233.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 135.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 110.

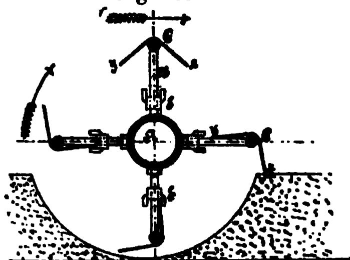
Bezeichnung der Gerstensorte	Wasser	Trockensubstanz	Stickstoff	Stickstoffhaltige Substanz	Stärke	Asche	Phosphorsäure
Chevaliergerste I	12,52	87,48	1,69	10,55	64,80	2,51	1,00
" II	12,14	87,86	1,68	10,40	65,64	2,44	0,85
" III	12,37	87,63	1,61	10,06	68,30	2,35	0,93
Frankengerste I	12,08	87,92	1,50	9,37	64,06	2,58	0,97
" II	12,67	87,33	1,47	9,18	65,88	2,59	0,95
" III	12,46	87,54	1,47	9,18	64,68	2,49	0,92
Halletgerste I	12,49	87,51	1,61	10,06	66,18	2,53	1,01
" II	12,71	87,29	1,78	11,12	65,15	2,67	0,99
" III	12,57	87,43	1,58	9,87	65,46	2,52	0,91
Gerste	13,65	86,35	1,59	9,93	64,74	2,15	0,86
Perlgerste . . .	13,82	86,18	1,75	10,93	60,78	2,14	0,72
Gerste	13,89	86,11	1,42	8,87	63,30	2,33	0,88

Der Malzkeimapparat von C. Neubronner (*D. R. P. Nr. 43 655) besteht aus einer Anzahl geneigter Keimflächen, auf welchen das Korn herunterrutscht.

Nach H. Hackmann (D. R. P. Nr. 44 286) werden die Keimguthaufen durch Deckel geschlossen, welche das Eintreten frischer Luft an die Grundfläche des Haufens gestatten, während die oben aus dem Haufen tretende warme Luft durch Saugrohre abgeführt und ausserdem eine Kühlung der Haufen mittels des in den Wellenthälern des Deckels befindlichen Wassers hervorgebracht wird. Die Wellenberge bez. deren innerer Raum dienen zur Ansammlung von Luft und zur Abführung derselben nach dem Luftabsaugrohr.

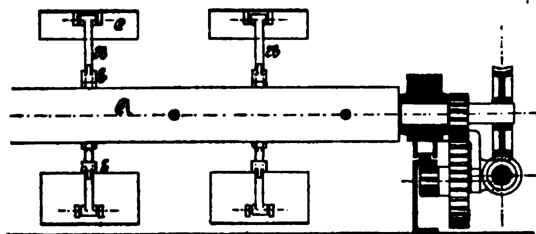
Malzwender werden beschrieben von C. Hasemann (*D. R. P. Nr. 42 069), — F. A. Hartmann (*D. R. P. Nr. 43 371) und F. Hochmuth (*D. R. P. Nr. 43 549). Bei letzterem ist die Welle A (Fig. 208 und 209) mit beiden Enden auf einem Wagen gelagert und wird durch einen beliebigen Räder-, Schnecken- oder Kettentrieb in Umdrehung gesetzt und dabei selbstthätig vor- und rückwärts bewegt. An der Welle A sind Arme B angebracht, an deren Enden Schaufeln C so beweglich aufgehängt sind, dass je nach der Umdrehungsrichtung der Welle A die Seite x oder y das Malz fasst und mitnimmt. Auf den Armen B sind mit zwei Zapfen versehene Hülsen E lose aufgesteckt. Diese fallen, sobald die Arme eine schräge Stellung nach unten einnehmen, bis an die Schaufeln herab, wobei der eine Zapfen bei der Aufwärtsbewegung die Schaufel so lange hält, bis der

Fig. 208.



Arm eine schräge Lage nach oben bekommt und die Hülse durch ihr eigenes Gewicht am Arm *B* herabgleitet.

Fig. 209.



Die Malzdarren von E. Witschel (*D. R. P. Nr. 41 971), F. Kohler (*D. R. P. Nr. 42 895) und C. Enke (*D. R. P. Nr. 42 974) bieten wenig Beachtenswerthes; desgleichen die mechanischen Apparate von A. Behr (*D. R. P. Nr. 42 269, 42 505 und 42 776). Einige bekannte Darren werden nochmals beschrieben [1]).

Die pneumatische Mälzerei von J. Saladin bewährt sich nach O. Saare [2]).

A. Jörgensen [3]) empfiehlt die Malzdarren mit Zugmesser zu versehen.

Zur Herstellung von Farbmalz wird nach M. Haumüller (D. R. P. Nr. 43 641) gedarrtes Malz angefeuchtet, so dass es nach etwa 30 Stunden 50 Proc. Wasser aufgenommen hat. Alsdann wird das so durchtränkte Malz durch Dämpfen in einem geschlossenen Gefäss ganz allmählich auf 60° gebracht und bei dieser Temperatur 3 Stunden lang zur Verzuckerung stehen gelassen, worauf es ausserordentlich vorsichtig auf der Darre seiner Feuchtigkeit beraubt wird, um in der sonst üblichen Art geröstet zu werden. Das so gewonnene Farbmalz besteht in seinem Innern nicht, wie es bei gewöhnlichem Farbmalz der Fall ist, aus geröstetem Stärkemehl, sondern vielmehr aus gebranntem Zucker, und es fehlt ihm daher die Bitterkeit, die gewöhnliche Farbmalze besitzen.

Nach Versuchen von K. Amthor [4]) ist das Färbvermögen dieses Farbmalzes viel geringer als das des gewöhnlichen Farbenmalzes.

Farbmalz. Nach C. Lintner sen. [5]) erhält man ein blassabgedarrtes Malz, wenn das von der Tenne kommende Grünmalz in einem energischen Luftstrome bei 25 bis 38° so lange getrocknet wird bis der anfangs weiche Mehlkörper völlig erhärtet ist und die Wurzelkeime sich vollständig von den Körnern abreiben lassen. Ist dieser

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbr. 1888 S. *525.
2) Wochenschrift f. Bierbr. 1888 S. *17.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. *197.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 318.
5) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 490.

Trockengrad erreicht, so kann das Malz allmählich höher bis 88 bis 100° erwärmt werden, ohne dass eine besondere Bräunung des Mehlkörpers eintritt. — Ein braun abgedarrtes Malz ist ein solches, welches mehr oder minder braun gefärbte Bruchflächen zeigt und braune Biere liefert. Es entsteht, wenn unvollständig ausgetrocknetes Malz verhältnissmässig rasch über 69° erhitzt ist und abgedarrt wird. Je grösser hierbei der Feuchtigkeitsrest ist, welchen das Malz über jene Temperaturgrenze hinübernimmt, desto brauner, je kleiner derselbe, desto lichter fallen die Mehlkörper des Malzes aus. Selbstverständlich darf dieser Feuchtigkeitsrest nicht mehr so gross sein, dass er zu einer allgemeinen Glasmalzbildung, zu einer Zerstörung des Malzes Veranlassung gibt. Hieraus ergibt sich, dass ein gewisser Wassergehalt des Malzes zur Bräunung desselben und zwar des Mehlkörpers von wesentlichem Einflusse ist, eine Erfahrung, welche bei der Bereitung von Farbmalz beachtet werden sollte. Besonders interessant ist eine Sorte Farbmalz, dessen Körner einen dunkelbraunen Mehlkörper zeigen, während deren Hülse noch nahezu strohgelb ist. Es beruht diese Erscheinung darauf, dass ein Malz sich im Mehlkörper viel leichter bräunt, wenn es mit einem gewissen Feuchtigkeitsgehalt, als wenn es trocken geröstet wird. Die Bräunung des Malzes erfolgt dann mehr von innen nach aussen, und gehen dabei Veränderungen im Mehlkörper vor sich, welche wesentlich die Güte eines Farbmalzes bedingen, ohne einen hervortretenden brenzlichen Geschmack zu erzeugen. Es wird sich also empfehlen, für die Farbmalzbereitung das hierzu in Verwendung kommende Darrmalz schon zu einer Zeit von der Darre zu nehmen, wenn sich die Keime gerade entfernen lassen und die Körner beim Zerbeissen sich noch nicht spröde zeigen, oder gewöhnlich trockenes Darrmalz vor der Röstung zuvor mit Wasser anzusprengen, gerade auf dieselbe Weise, wie solches früher vor dem Schroten desselben auf den gewöhnlichen Mühlen üblich war. In einem mit Stein- oder Cementboden versehenen Raum wird das trockene Darrmalz mit Wasser begossen. Dieses Ueberschütten wird gewöhnlich dreimal vorgenommen, worauf der Haufen jedesmal sofort umgestochen werden muss. Die Arbeit muss rasch vor sich gehen, damit sich das Wasser gleichmässig vertheilt und alle Körner befeuchtet werden. Je nachdem das Malz weniger oder mehr ausgedarrt ist, kann man auf 1 Kilogrm. Malz 1 bis 1,5 Liter Wasser nehmen. Ist der Haufen gehörig angefeuchtet, so wird derselbe flach auseinandergeworfen, ungefähr 20 bis 25 Centim. hoch geführt, dann einigemal nacheinander umgesetzt und alle $^1/_2$ oder später alle Stunden umgeschlagen. Die Zeit des Ablagerns soll 6 bis 8 Stunden betragen. Wird trockenes Malz zur Farbmalzbereitung benützt, so verlangt dasselbe nicht nur eine höhere Temperatur zur richtigen Bräunung, sondern es tritt hierbei auch theilweise ein Oxydationsprocess von der Hülse gegen den Mehlkörper ein, ein Vorgang, der sich bis zur Selbstentzündung des Malzes steigern kann, indem die kohlenstoffreichen Theile in der Hülse nach einer gewissen Abkühlung infolge von Sauerstoffaufnahme wie ein Pyrophor zu wirken vermögen. Auf diese Wirkung sind viele Darr-

brände in Brauereien zurückzuführen, welche nur durch die Einführung besonderer Röstmaschinen und Bereitung des Farbmalzes in eigenen Fabriken abgenommen haben. Uebrigens muss auch bei Anwendung dieser Maschinen mit grösster Vorsicht gearbeitet und besonders der Umstand beachtet werden, dass das Röstmalz im heissen Zustand an der Luft noch stark nachdunkelt und daher die Röstung im richtigen Augenblick unterbrochen werden muss. 100 Th. Malz liefern 75 bis 80 Th. Farbmalz. Wenn man bedenkt, wie leicht ein Malz für braune Biere durch eine allgemein zu starke Bräunung auf der Darre fehlerhaft werden kann, indem es nicht nur in seiner zuckerbildenden Kraft und Extractionsfähigkeit geschwächt wird, sondern auch der gute Malzgeschmack des fertigen Bieres durch einen brenzlichen, nicht selten auch unangenehm bitteren beeinflusst werden kann, so wird man ein richtig bereitetes Farbmalz schätzen lernen, mit welchem manchem zu licht ausgefallenen Darrmalze zur Vervollständigung des bayerischen Charakters eines Bieres bei der Würzebereitung in der Regel sehr erfolgreich nachgeholfen werden kann, während dieses Ziel durch Anwendung von Couleur nie erreicht wird, sondern nur einzig und allein auf die Färbung einwirkt. Zeigen fertige bayerische Biere nicht die gewünschte Farbe, so leisten hier Farbebiere, bereitet aus normalem Gerstenmalze und der nothwendigen Menge Farbmalz, sehr gute Dienste. Schliesslich ist es auch eine bekannte Erfahrung, dass sich auf manchen Darren nur sehr schwierig ein gutes Malz für braune Biere darstellen lässt; und je mehr man oft die ursprüngliche Construktion verändert, um so mangelhafter werden die Resultate. In solchen Fällen suche man nur ein möglichst gutes, wenn auch lichteres Malz zu erhalten und helfe dann bei der Würzebereitung durch die Zugabe einer geeigneten Menge von Farbmalz zur Erreichung der gewünschten Bierfarbe nach. Auf Grund seiner reichen Erfahrungen auf dem Gebiete der Brauerei ist Lintner für die Verwendung von einem richtig bereiteten Farbmalz für bayerische Biere sehr eingenommen, denn es ist dasselbe nicht nur ein sehr natürliches, reinliches und unschädliches Färbemittel, sondern kann auch den Charakter eines Malzes, wenn derselbe zur Darstellung eines bayerischen Bieres zu licht ausgefallen, wesentlich verbessern, ohne demselben einen brenzlichen Nebengeschmack zu verleihen; im Gegentheil wird es sein Malzaroma und die günstige Wirkung der Röstprodukte des Malzes erhöhen, wie auch die Vollmundigkeit der betreffenden Biere vermehren. Unsere Geschmacksnerven sind in dieser Hinsicht empfindlicher als unsere Untersuchungsmethoden.

Den Einfluss der Darrtemperatur auf die Zusammensetzung des Malzes, der Würze und des Bieres untersuchte P. Matz [1]). Von der verwendeten Gerste keimten 99 Proc., 1000 Körner wogen 40,9 Grm. Die Gerste enthielt:

1) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 858.

Wasser	= 13,1 Proc.
Stickstoff	= 1,29
Proteïn	= 8,07
Phosphorsäure . .	= 0,83
Asche	= 2,65

Bei der Darre brennt das Feuer auf dem Grunde des Cylinders, um den herum 28 Röhren im Kreise stehen. Das aus dem Cylinder kommende Feuer geht in 14 Röhren abwärts und steigt in die anderen 14 Röhren aufwärts in den Rauchkanal. Die Hitze strahlt vom Cylinder und den 28 Röhren gegen den von einer cylindrischen Mauer umschlossenen Raum, in dem die atmosphärische Luft von unten eintritt und sich beim Durchströmen des Raumes erwärmt. Durch die im oberen Theil der Mauer befindlichen Oeffnungen geht die Hitze in die Sau, durchströmt die Horden und geht zum Dunstkamin hinaus. Durch den warmen Zug, dessen Einströmungsquerschnitt durch eine Klappe regelbar ist, geschieht die Luftzufuhr von unten. Um die erste, den Heizraum umgebende Mauer, ist eine zweite aufgeführt, in die der kalte Zug mündet, der ebenfalls regelbar ist. Die hier einströmende Luft gelangt ebenfalls in die Sau, wird aber von der Heizung nicht beeinflusst. Da die Darre eine Grösse von 70 Quadratmeter hat, wurde ein eisernes Heizrohr angebracht, in welchem das Feuer noch einmal unter der Horde herumläuft. Die Temperatur im Hordenraum ist in Folge dessen an allen Stellen gleichmässig, was vor Anbringung des Rohres nicht der Fall war. Die Temperaturen, welche bei Erzeugung der Versuchsdarren innegehalten, verstehen sich im Luftraume der unteren Horde und wurden bei den Versuchen I bis VI in folgender Weise gesteigert:

5 bis 6 Uhr	24° R.	11 bis 12 Uhr	42° R.
6 „ 7 „	26° R.	12 „ 1 „	45° R.
7 „ 8 „	29° R.	1 „ 2 „	49° R.
8 „ 9 „	32° R.	2 „ 3 „	58° R.
9 „ 10 „	36° R.	3 „ 4 „	64° R.
10 „ 11 „	39° R.	4 bis 5 „ 6 „	65° R.

1. Versuch. Abgedarrt am 15. Januar mit 65° R. bei 3/4 geschlossenen Zügen (1 Stunde 3/4 geschlossen). Dunstkamin offen, durch das Heizrohr. Analysenbefund:

Wassergehalt	4,00 Proc.
Trockensubstanz	96,00 „
Extract im Malz	76,60 „
Extract in der Trockensubstanz . . .	78,90 „
Im Extract: Maltose	71,57 „
„ „ Maltose : Nicht-Maltose .	1 : 0,397
Verzuckerungsdauer	30 Minuten
Würze läuft	klar
„ Farbe	hellgelb

Der Sud wurde am 24. Februar 1885 gemacht. Sudverfahren das gewöhnliche Decoctionsverfahren mit zwei Dick- und einer Lautermaische. Vorderwürze und Nachguss läuterten fein. Treber locker. Würze kochte 3 Stunden. Bruch grob und feurig.

Die nun folgenden Ausbeuten sind berechnet nach der Menge und dem Extractgehalt der heissen Würze in der Pfanne mit Hülfe der Holzner'schen Tabellen.

Extractausbeute: 72,6 Proc.
Würze stand 2 Stunden auf der Kühle.
Temperatur der Luft } beim Laufenlassen } + 1,0° R.
" " Würze } der Würze } + 8,0° R.
Die Würze gab folgendes Resultat:

Extract nach Balling	13,05 Proc.
Maltose	9,55 "
Dextrin	2,07 "
Asche	0,22 "
Stickstoff	— "
Proteïn	— "
Im Extract: Maltose	73,14 "
Maltose : Nicht-Maltose	1 : 0,36

		I 65° R. bei 3/4 geschlossenen Zügen (Heizrohr)	II 65° R. bei 3/4 geschlossenen Zügen (direkt)
Malz.			
Wassergehalt	Proc.	4,00	3,80
Trockensubstanz	"	96,00	96,20
Extract im Malz	"	76,60	77,30
" in der Trockensubstanz	"	78,90	80,31
Im Extract: Maltose	"	71,57	68,19
" " Maltose : Nicht-Maltose	"	1 : 0,397	1 : 0,466
Verzuckerungsdauer		30 Minuten	30 Minuten
Würze läuft		klar	blank
Würzefarbe		hellgelb	hellgelb
Würze.			
Extract nach Balling	Proc.	13,05	13,00
Maltose	"	9,55	9,31
Dextrin	"	2,07	—
Asche	"	0,218	0,22
Stickstoff	"	—	—
Proteïn	"	—	—
Im Extract: Maltose	"	72,37	71,61
Dextrin	"	—	—
Asche	"	—	1,68
M. : N.-M.	"	1 : 0,36	1 : 0,396
In 100 Grm. Bier			
Extract	Grm.	5,00	4,95
Alkohol	"	4,00	4,04
Maltose	"	1,48	1,47
Dextrin	"	2,49	2,46
Säure (Milchsäure)	"	0,09	0,08
Stickstoff	"	0,07	0,06
Asche	"	0,21	0,21
Phosphorsäure (in Asche)	"	42,11	42,57
Specifisches Gewicht	"	1,0134	1,0130
Entsprechend Procent Balling	"	3,35	3,26
Berechnet:			
Stammwürze	"	12,72	12,76
Vergährungsgrad (scheinbar)	"	73,8	74,5
" (wirklich)	"	60,7	61,2

Angestellt wurde die Würze am 25. Februar 7 Uhr Vorm. mit 12,9 Proc. B., 4,3° R., mit 20 Liter Böhmisch-Brauhaus (10); angekommen nach 13 Stunden; abgeschoben nach 25 Stunden. Kräusen hoch, Geruch sehr gut. Höchste Temperatur im Bottich 7° R.; 3 Tage auf dieser belassen, heruntergedrückt bis auf 4° R., geschlaucht am 11. März, mit 5,2 Proc. V. (Vergährungsgrad) = 59,7. Besser als neblig, im Glase blank; Decke schwach, Zeuglage fest. Das Bier lagerte in einer Temperatur von 2,3° R., gelangte am 15. Juni zum Ausstoss; Glanz feurig; Mousseux reichlich; Geschmack weinig, ziemlich voll. Farbe hellgelb.

Das Ergebniss der in dieser Weise ausgeführten Versuche zeigt folgende Tabelle:

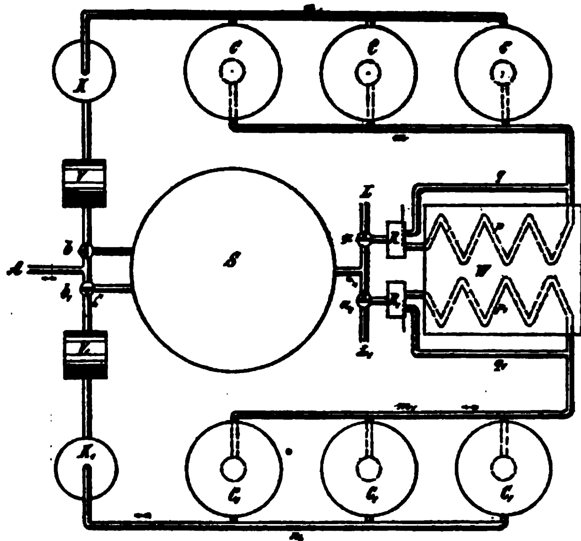
III 65° R. bei geschlossenen Zügen 1 Stunde	IV 65° R. bei offenen Zügen	V 65° R. bei 3/4 geschlossenen Zügen und gesteigerter Anfangs-Temp.	VI 70° R. bei geschlossenen Zügen	VII 70° R. bei offenen Zügen
3,06	3,42	3,20	3,37	3,58
96,94	96,58	96,80	96,63	96,42
78,10	78,30	76,31	77,47	77,30
80,50	81,1	78,83	80,16	80,17
71,50	69,85	71,40	66,08	67,30
1 : 0,395	1 : 0,432	1 : 0,40	1 : 0,513	1 : 0,486
30 Minuten	30 Minuten	30 Minuten	40 Minuten	53 Minuten
blank	klar	klar	blank	blank
hellgelb	hellgelb	hellgelb	bernsteingelb	bernsteingelb
13,05	13,2	13,20	13,05	13,10
9,58	9,55	9,37	9,29	9,28
1,98	2,06	—	2,19	2,29
0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
0,06	—	—	—	—
—	—	—	—	—
73,44	72,37	71,0	71,2	70,84
—	—	—	16,82	17,48
—	—	1,63	1,75	1,78
1 : 0,36	1 : 0,38	1 : 0,408	1 : 0,404	1 : 0,412
4,95	5,00	5,25	5,28	5,40
3,86	4,00	4,06	3,92	4,00
1,40	1,43	1,66	1,43	1,46
2,57	2,55	2,47	2,75	2,85
0,09	0,09	0,08	0,09	0,09
0,06	0,06	0,06	0,06	0,05
0,20	0,21	0,21	0,22	0,21
42,39	42,15	42,44	41,22	40,65
1,0132	1,0131	1,0142	1,0144	1,0147
3,30	3,28	3,55	3,60	3,69
12,42	12,72	13,08	12,84	13,10
72,4	74,2	72,9	72,0	71,8
60,1	60,7	59,9	58,9	58,8

Malzanalysen wurden ferner ausgeführt von O. Reinke[1]).

Das Poliren des Malzes ist nach Holzner[2]) unvortheilhaft.

Hopfen. Das Verfahren zum Schwefeln und Trocknen des Hopfens von H. Langhans (*D. R. P. Nr. 41 965) besteht darin, dass mit Luft gemischte und nach Bedarf erwärmte Schwefligsäure in beständigem Kreislaufe durch Behälter zieht, welche vollständig mit Hopfen gefüllt sind, und dass durch abwechselndes Verdrängen von Luft durch Schwefligsäure und umgekehrt ein Verlust der letzteren auf eine möglichst geringe Menge beschränkt wird. Nach Beschickung des Behälters S (Fig. 210) mit Schwefligsäure und der Gefässe C_1 mit Hopfen wird, immer bei geeigneter Stellung der vier Dreiweghähne, aus

Fig. 210.



S die Schwefligsäure auf dem Wege $S\ a_1\ p_1\ C_1\ K_1\ V_1\ b_1\ A$ durch die eine Hälfte des Apparates geleitet, wobei vielleicht noch besondere Vorrichtungen zu treffen sind, um den Gasstrom in sämmtliche Gefässe C_1 gleichmässig zu vertheilen. Der hierbei aus S entnommene Gasinhalt wird bei Beginn des Betriebes durch atmosphärische Luft, im Verlauf desselben durch Schwefligsäure auf dem Wege $L\ a\ p\ C\ K\ V\ b\ S$ ersetzt. Die Schwefligsäure wird hierbei die Luft in den Gefässen C_1 nach A verdrängen. — Nach Ankunft des Gasstromes bei A wird durch Drehung von b_1 die Verbindung mit S hergestellt, und nun zieht die Schweflig-

1) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 1013; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 715.

2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 194.

säure auf dem Wege $S\ a_1\ p_1\ C_1\ K_1\ V_1\ b_1\ S$ durch den Hopfen, bei geeigneter Stellung der Regulirung R_1 zugleich ein Trocknen desselben bewirkend. — Ist das Schwefeln in C_1 beendet und sind mittlerweile die Gefässe C mit Hopfen beschickt worden, so stellt man die Verbindung $L_1\ a_1\ p_1\ C_1\ K_1\ V_1\ b_1\ S\ a\ p\ C\ K\ V\ b\ A$ her. Dadurch wird äussere Luft bei L_1 eingesaugt; dieselbe verdrängt die Schwefligsäure in C_1, letztere dagegen die Luft in C, und nun werden nach Beendigung dieser Verdrängung einfach die Hähne b_1 und b gedreht, so dass einerseits der continuirliche Kreislauf durch C erfolgt, während andererseits Luft durch C_1 nach A gesaugt wird, dem Hopfen die letzten Reste von Schwefligsäure entziehend und das Trocknen desselben beendend. — Auf diese Weise wiederholt sich das Verfahren, indem immer abwechselnd auf der einen Seite geschwefelt und getrocknet, unterdessen auf der anderen Seite das Trocknen beendigt und frisch gefüllt wird. Bei Unterbrechung des Betriebes zur Nachtzeit kann die eine Reihe von Gefässen, mit Hopfen und Schwefligsäure gefüllt, bis zum anderen Tag stehen bleiben; bei Einstellung des Betriebes auf längere Zeit kann man die Schwefligsäure in S in den Absorptionsapparat oder den Kamin führen. Die Luft im Behälter S wird von Zeit zu Zeit eine Nachbeschickung mit Schwefligsäure erfordern, deren durch die Erfahrung festzustellende Menge eine verhältnissmässig sehr geringe sein wird.

Das Reifen des Hopfens bespricht sehr ausführlich R. Braungart[1]).

Marx u. Co.[2]) (*D. R. P. Nr. 44 640) beschreibt eine Hopfenbüchse.

Die durch Oxydation der Lupulinsäure entstehende Verbindung, welche im Bier enthalten ist, hat nach H. Dreser[3]) keine giftige Wirkung.

Die bitteren und harzigen Bestandtheile des Hopfens untersuchte sehr eingehend M. Hayduck[4]). Der Hopfen wurde mit kaltem Aether ausgelaugt und nach 24 Stunden die von aufgelöstem Chlorophyll tief grüngefärbte Flüssigkeit abgegossen. Dieses wurde so oft wiederholt, bis die abfiltrirte Lösung nicht oder nur noch ganz schwach grün gefärbt war. Von den vereinigten ätherischen Lösungen wurde der Aether abdestillirt und die im Rückstand bleibende Harzmasse mit 90proc. Alkohol behandelt. Hierbei gingen die Harze in Lösung, während ein in kaltem Alkohol unlösliches Wachs ungelöst blieb. Dasselbe ist im Hopfen in erheblicher Menge vorhanden und bildet nach wiederholtem Auswaschen mit kaltem Alkohol ein weisses, amorphes Pulver. Da dieses wegen seiner vollständigen Unlöslichkeit in Wasser als ein für die Brauerei werthloser Bestandtheil des Hopfens

1) Wochenschrift f. Bierbr. 1888 S. 947.
2) Wochenschrift f. Bierbr. 1888 S. 937.
3) Archiv f. experim. Pathologie 23 S. 129.
4) Wochenschrift f. Bierbr. 1888 S. 937.

anzusehen ist, so wurde von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen. — Die alkoholische Harzlösung wurde mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei versetzt. Hierbei entsteht ein gelblicher voluminöser, im Ueberschuss löslicher Niederschlag, die Bleiverbindung eines der in Lösung befindlichen Harze, welches als α-Harz bezeichnet wird. — Die Flüssigkeit wurde mit dem Niederschlag in einen hohen Cylinder gebracht, in welchem sich der Niederschlag langsam — ungefähr nach 18 Stunden — absetzte. Die Flüssigkeit wurde dann mit Hülfe eines Hebers abgezogen, der Niederschlag auf ein glattes Filter gebracht und auf diesem so lange gelassen, bis die Lösung vollständig abgetropft war. Zur weiteren Reinigung wurde der Niederschlag von dem Filter entfernt, in 90proc. Alkohol vertheilt, wieder auf das Filter gebracht und so fortgefahren, bis die Waschflüssigkeit vollkommen farblos war. Um dies zu erreichen, war eine fünfmalige Wiederholung nothwendig. Der vollständig gereinigte Niederschlag wurde dann in Alkohol vertheilt und das Harz aus seiner unlöslichen Bleiverbindung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Das in der alkoholischen Lösung enthaltene Harz wurde durch Filtration vom Schwefelblei getrennt, von dem Filtrat der Alkohol abdestillirt und so das α-Harz gewonnen. Diesem haftete noch eine geringe Menge eines anderen festen Harzes an, welches von dem Bleiniederschlag des α-Harzes durch Auswaschen mit Alkohol nicht vollständig getrennt worden war. Um das α-Harz von diesem zu trennen, wurde es in Petroleumäther gelöst, während das sogleich näher zu beschreibende feste Harz darin unlöslich ist. — Die alkoholische Flüssigkeit, aus der durch essigsaures Blei das α-Harz abgeschieden war, enthielt noch zwei Harze in Lösung. Dieselben wurden auf folgende Weise gewonnen. Die Flüssigkeit wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem in Lösung befindlichen Blei befreit. Dann wurde der Alkohol abdestillirt und die rückständige Harzmasse mit Petroleumäther von niedrigem Siedepunkt (nicht über 60°) behandelt. Es löste sich ein weiches Harz, β-Harz genannt, darin auf, während das feste γ-Harz nicht aufgelöst wurde. Es zeigte sich jedoch, dass bei diesem Verfahren ohne Weiteres eine vollständige Trennung der beiden Harze nicht erreicht wird. Das Harzgemisch erwies sich als aschenhaltig, und nur das reine, von Aschenbestandtheilen befreite β-Harz ist in Petroleumäther löslich. Zur Entfernung der Asche wurden die Harze in Aether gelöst und anhaltend mit 0,5proc. Schwefelsäure geschüttelt. Die Harze, welche als schwache Säuren zu betrachten sind, kommen ohne Zweifel in der Hopfenpflanze theilweise in Verbindung mit Basen (Kalk, Magnesia, vielleicht Alkalien) vor. Die Schwefelsäure entzieht den Harzen die basischen Bestandtheile und es gelingt auf dem angegebenen Wege, die Harze von ihrem Aschengehalt zu befreien. Die in der ätherischen Lösung enthaltenen beiden Harze wurden dann nach Entfernung des Aethers durch Behandeln mit Petroleumäther getrennt. — Das α-Harz ist ein Weichharz von hell rothbrauner Farbe. Es ist fast geruchlos,

besitzt aber einen äusserst intensiv und nachhaltig bitteren Geschmack. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Harze, in Aether, Alkohol, Chloroform u. s. w. und namentlich auch in Petroleumäther leicht löslich. In Wasser ist es nur in sehr geringer Menge löslich. Die schwach gelb gefärbte, gesättigte wässerige Lösung besitzt trotzdem einen stark bitteren Geschmack. Zur Bestimmung der Löslichkeit des Harzes in Wasser wurde ein Ueberschuss des ersteren $^1/_2$ Stunde mit destillirtem Wasser gekocht. Das Harz schmilzt in dem siedenden Wasser und sammelt sich theils am Boden des Gefässes an, theils schwimmt es in Form ölartiger Tropfen auf der Oberfläche des Wassers. Die heiss filtrirte klare Lösung trübt sich beim Erkalten durch Ausscheidung von Harz. Bei wiederholtem Kochen mit destillirtem Wasser nimmt die Löslichkeit des Harzes ab, weil das Harz bei anhaltendem Kochen mit Wasser Veränderungen erleidet. In 100 Th. der kalt gesättigten wässerigen Lösung waren enthalten:

nach der ersten Abkochung	0,0424	Grm.	Harz
„ „ zweiten „	0,0350	„	„
„ „ dritten „	0,0280	„	„

Wenn zur Auflösung des Harzes nicht destillirtes, sondern Brunnenwasser benutzt wird, so findet man, dass das Harz sich reichlicher löst. Die Lösung ist tief gelb gefärbt und klar und trübt sich beim Erkalten nicht. Nach drei- bis viermaligem Kochen des Harzes mit Brunnenwasser wurde das Harz hart und spröde. Diese Erscheinung ist durch den Gehalt des Brunnenwassers an kohlensauren Salzen, hauptsächlich kohlensaurem Kalk, zu erklären. Das Harz, welches das Verhalten einer schwachen Säure zeigt, bildet mit Kalk eine feste Verbindung, die in Wasser leichter löslich ist als das reine Harz. — In der alkoholischen Lösung des Harzes entsteht nach Zusatz einer Auflösung von essigsaurem Blei in Alkohol ein gelblicher, voluminöser Niederschlag. Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kupfer erzeugt unter denselben Verhältnissen einen grünen Niederschlag, während die über demselben befindliche Flüssigkeit gelblich grün gefärbt ist. Wenn man eine ätherische Lösung des Harzes mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Kupfer oder einem anderen Kupfersalz schüttelt, so färbt sich die über der wässerigen Lösung sich ansammelnde Aetherschicht gelblich-grün. Die Färbung wird durch die grün gefärbte, in Aether lösliche Kupferverbindung des Harzes hervorgerufen. — Die wässerige Lösung des Harzes gibt mit essigsaurem Blei einen weissen, mit schwefelsaurem Kupfer einen bläulich-weissen, mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eine starke weisse Trübung. Durch Zusatz von Alkalien, Kalk- oder Barytlösung nimmt die wässerige Lösung des Harzes eine dunklere Farbe an, ohne dass dabei Niederschlag entsteht. Das Harz besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, die mit Metalloxyden salzartige Verbindungen bildet, welche zum Theil in Wasser löslich sind, wie die genannten Blei-, Kupfer- und Eisenverbindungen, zum Theil löslich wie die Verbindungen des Harzes mit Kalk, Baryt und

Alkalien. Die letzteren Verbindungen lösen sich in Wasser sogar viel reichlicher als das Harz selbst. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge löst sich zwar das Harz nur sehr langsam und schwierig auf, man erhält aber leicht eine concentrirte wässerige Lösung der Kaliverbindung, wenn man das Harz in wenig Alkohol löst, dann alkoholische Kalilauge in geringem Ueberschuss zusetzt und hierauf mit Wasser verdünnt. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man eine nur wenig getrübte concentrirte wässerige Lösung der Kaliverbindung, aus der nach der Filtration durch Zusatz von Säuren das Harz als reichlicher fast weisser Niederschlag wieder ausgeschieden wird, der sich aber nicht zu Boden setzt, sondern in Form fein vertheilter Harztröpfchen in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. — Als eine Lösung des Harzes in kochendem destillirtem Wasser abgedampft wurde, zeigte sich, dass das rückständige Harz in alkoholischer Lösung nicht mehr durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Blei fällbar und nur noch theilweise in Petroleumäther löslich war. Durch das Kochen mit Wasser hatte also das Harz eine Veränderung erfahren. Da in der Brauereipraxis der Hopfen stets einem andauernden Kochprocess unterworfen wird, so schien es von Interesse zu sein, die Veränderungen des Harzes durch die Einwirkung des kochenden Wassers genauer zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde eine grössere Menge des Harzes 15 mal eine Stunde lang jedesmal mit 0,5 Liter destillirten Wassers gekocht. Die erkalteten Lösungen wurden filtrirt, hierauf mit Aether ausgeschüttelt, der letztere abdestillirt und so das in wässerige Lösung übergegangene Harz gewonnen. Dieses sowohl wie das rückständige, nicht in die wässerige Lösung übergegangene Harz wurden mit den oben genannten Reagentien geprüft. Das mit Wasser ausgelaugte Harz war weich, theils noch in Petroleumäther löslich, theils darin unlöslich. Der in Petroleumäther lösliche Antheil war sehr weich, von hellgelber Farbe und intensiv bitterem Geschmack. Er hatte die Eigenschaft, durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Blei und essigsaurem Kupfer gefällt zu werden, verloren, zeigte aber die übrigen oben genannten Reactionen des ursprünglichen Harzes. Es verhielt sich gegen Reagentien ganz so wie das β-Harz. — Der in Petroleumäther unlösliche Antheil war dunkler gefärbt. Uebrigens zeigte er abgesehen von seiner Unlöslichkeit in Petroleumäther dieselben Eigenschaften wie der lösliche Antheil. — Der nicht in die wässerige Lösung übergegangene Theil des Harzes war nach den letzten Abkochungen sehr dunkel gefärbt und fest. Petroleumäther zog noch etwas Weichharz aus, der Rückstand bildete eine harte, zerreibbare Masse, dessen ätherische Lösung sich beim Schütteln mit Kupfervitriollösung nicht mehr wie das ursprüngliche α-Harz grün färbte. In der alkoholischen Lösung dieses Harzes erzeugte alkoholische Bleilösung eine schmutzig-graue Trübung. — Wenn also das α-Harz der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt wird, erleidet es eine fortschreitende Veränderung. — Alle drei Harze bilden in Wasser lösliche Kaliverbindungen und werden durch Zusatz von Säuren aus diesen wieder abgeschieden. — Dieselbe Veränderung erleidet das α-Harz weit schneller,

wenn es trocken auf einem kochenden Wasserbade erhitzt wird. Schon nach 5 Minuten wird das Harz zum Theil in Petroleumäther unlöslich, bei längerem Erhitzen wird das Harz vollständig in das eben genannte feste Harz umgewandelt. — Durch die Einwirkung von Alkalien wird, wenn starke Temperaturerhöhung vermieden wird, das α-Harz nicht verändert. Wenn das Harz in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit alkoholischer Kalilauge in geringem Ueberschuss versetzt und dann mit destillirtem Wasser stark verdünnt und filtrirt wird, so kann das Harz mit verdünnter Schwefelsäure unverändert ausgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt werden. Das erhaltene Harz zeigt alle Reactionen des α-Harzes, namentlich die Fällbarkeit in alkoholischer Lösung durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Blei. Das α-Harz besitzt also als solches den Charakter einer Säure. Es verbindet sich mit Kali (und ebenso mit anderen Basen) zu salzartigen Verbindungen, ohne dabei eine chemische Veränderung zu erleiden. — Als die alkalische Lösung des Harzes längere Zeit bis zur völligen Verflüchtigung des Alkohols gekocht wurde, wurde durch verdünnte Schwefelsäure ein Harz ausgeschieden, welches nicht mehr durch alkoholische Bleilösung fällbar war, übrigens aber die Reactionen des α-Harzes zeigte. Hier wurde das α-Harz also in derselben Weise verändert wie beim Kochen mit Wasser oder beim trockenen Erhitzen auf 100°.

Das β-Harz ist dem α-Harz sehr ähnlich. Es wurde ebenfalls als Weichharz abgeschieden, war aber etwas dünnflüssiger als das erstgenannte und hatte einen starken, hopfenartigen Geruch. Sonst stimmte es mit dem α-Harz in den übrigen Eigenschaften, in Farbe, Geschmack, Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln fast genau überein. Beim Auflösen in destillirtem Wasser zeigte es, wie das α-Harz, die Eigenschaft, dass die Löslichkeit bei wiederholtem Kochen des Harzes mit Wasser allmählich abnimmt. Bei drei aufeinanderfolgenden Abkochungen waren in 100 Th. der kalt gesättigten wässerigen Lösung enthalten:

bei der ersten Abkochung	0,048	Th. Harz
„ „ zweiten „	0,037	„ „
„ „ dritten „	0,028	„ „

Die heiss gesättigte Lösung trübte sich beim Erkalten, war schwach gelb gefärbt und äusserst bitter. Beim Kochen mit Brunnenwasser zeigte das β-Harz genau dasselbe Verhalten, wie es oben beim α-Harz beschrieben ist. — Während aber essigsaures Blei und essigsaures Kupfer in einer alkoholischen Lösung des α-Harzes einen reichlichen Niederschlag hervorbringen, bleibt unter den gleichen Verhältnissen die Lösung des β-Harzes vollkommen klar. Bei Zusatz von essigsaurem Kupfer färbt sich die alkoholische Lösung des β-Harzes schön smaragdgrün. Eine wässerige Lösung des β-Harzes wird durch eine wässerige Lösung von essigsaurem Blei ebenso wie das α-Harz gefällt, und auch in den übrigen Reactionen stimmen beide Harze überein. Nur beim Schütteln der ätherischen Lösung des Harzes mit Kupfersalzlösung verhält sich das β-Harz insofern anders, als die ätherische Schicht

eine reine smaragdgrüne Färbung zeigt, während dieselbe beim α-Harz unter denselben Bedingungen gelbgrün gefärbt ist. — Während für das α-Harz, welches aus einer unlöslichen, sorgfältig gereinigten Bleiverbindung dargestellt wurde, die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass dasselbe eine einheitliche Verbindung ist, bietet die Darstellungsweise des β-Harzes nicht dieselbe Garantie. Dieses Harz besass einen starken, dabei etwas scharfen und unreinen Hopfengeruch, der nicht dem Harz, sondern einer Beimengung angehörte. Das Harz wurde mit Wasser destillirt und dabei gleichzeitig durch die siedende Mischung Wasserdampf geleitet. Mit demselben gelangte in die Vorlage ein Oel, welches den eben genannten hopfenartigen, scharfen Geruch des β-Harzes in verstärktem Maasse besass. Das Harz blieb auch nach mehrtägiger Fortsetzung des Versuches weich, wurde aber etwas zäher. Das Oel war wohl jedenfalls Hopfenöl, welches durch ein flüchtiges, den scharfen Geruch hervorrufendes Zersetzungsprodukt desselben verunreinigt war. In der That musste bei der beschriebenen Darstellungsweise der Harze das Hopfenöl, soweit es nicht beim Abdestilliren des Aethers und nachher des Alkohols verflüchtigt wurde, mit dem β-Harz abgeschieden werden. — In dem Verhalten gegen Alkalien stimmt das β-Harz mit dem α-Harz überein. Es bildet mit Kali eine in Wasser lösliche Verbindung und wird aus dieser durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden. Das β-Harz besitzt ebenfalls die Eigenschaften einer schwachen Säure. Eine Abweichung von dem α-Harz zeigte das β-Harz nur insofern, als dieses in Folge seines Gehaltes an ätherischem Oel nicht vollständig in Kalilauge löslich war. In der Mischung der alkoholischen Harzlösung mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge entstand nach Zusatz von Wasser ein starker Niederschlag. Aus der filtrirten Flüssigkeit konnte das an Kali gebundene β-Harz durch Schwefelsäure gefällt werden. — Durch anhaltendes Kochen mit Wasser erleidet das β-Harz ebenfalls Veränderungen. Dasselbe wurde ebenso wie das α-Harz 15 mal je eine Stunde mit destillirtem Wasser gekocht. Der in die wässerige Lösung übergegangene Theil des Harzes ist theils noch in Petroleumäther löslich, theils darin unlöslich. Die Eigenschaften und Reactionen des β-Harzes sind übrigens in beiden Theilen unverändert vorhanden. Beide sind weich, das in Petroleumäther lösliche Harz hellgelb, das unlösliche dunkler gefärbt. Die Harze waren aus klar filtrirten wässerigen Lösungen gewonnen, besassen nicht mehr den hopfenartigen Geruch, waren in Kalilauge klar löslich und wurden durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Der nicht in die wässerige Lösung übergegangene Theil des β-Harzes wurde mit jeder Abkochung fester. Nach Beendigung des Versuches hinterblieb ein dunkel gefärbtes Harz, dem mit Petroleumäther noch etwas Weichharz entzogen werden konnte, während ein in dem genannten Lösungsmittel unlösliches, festes Harz zurückblieb. Durch Kochen des β-Harzes mit Wasser wurden also ebenfalls drei Produkte erhalten.

Das γ-Harz ist fest, spröde, dunkelbraun und in reinem Zustande vollständig geschmacklos. Es ist in Petroleumäther unlöslich, leicht lös-

lich dagegen in Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln für Harze. Die heiss gesättigte Lösung des Harzes in destillirtem Wasser trübt sich stark beim Erkalten durch ausgeschiedenes Harz, welches in äusserst fein vertheilter Form in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. In 100 Th. der klar filtrirten, kalten, wässerigen Lösung waren 0,0542 Th. Harz enthalten. In heissem Brunnenwasser löste sich das Harz mit goldgelber Farbe auf, ohne dass die Lösung sich beim Erkalten trübte. Durch sehr oft wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser wurde die geringe Menge des dem γ-Harz hartnäckig anhaftenden bitteren Harzes in Lösung gebracht. Wenn die wässerige Lösung des γ-Harzes mit Aether ausgeschüttelt wird, so bleibt das Harz nach dem Verdunsten des Aethers als feste, orangefarbene Masse zurück. — Gegen die oben angegebenen Reagentien, welche zur Erkennung der beiden Weichharze dienen können, verhält sich das γ-Harz indifferent. Gegen Alkalien zeigte es ebenfalls das Verhalten einer schwachen Säure. Aus der wässerigen Lösung der Kaliverbindung wurde das Harz durch Mineralsäuren in Form eines feinpulverigen, hellbraunen Niederschlags ausgeschieden. — Auch aus dem Lupulin wurden dieselben drei Harze dargestellt. In ihren Eigenschaften und Reactionen stimmten sie mit den aus den Hopfenzapfen gewonnenen Harzen vollständig überein. (Vgl. J. 1888. 1026.)

Die Hopfenbittersäure wurde zuerst von Lermer dargestellt und untersucht. Dieselbe bildet weisse prismatische Krystalle, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und anderen Lösungsmitteln und besitzt die Eigenschaften einer Säure. Bungener (J. 1886. 774) fand, dass beim Kochen derselben mit Wasser unter Luftabschluss nichts in Lösung geht, dass aber, sobald die Luft Zutritt hat, die Säure zu einem harzartigen Körper oxydirt wird, der in Wasser in geringem Maasse löslich ist und der Flüssigkeit einen intensiv bitteren Geschmack ertheilt. Hayduck kann die Angaben Bungener's nur bestätigen und hat nach seiner Methode die Hopfenbittersäure aus dem Lupulin in reinem Zustande erhalten. Aber auch aus den Hopfenzapfen wurde diese Säure bei dem oben beschriebenen Gange der Untersuchung neben den drei Harzen abgeschieden. Bei zweimaliger Darstellung der Harze wurde auch bei monatelangem Aufbewahren keine Spur von Krystallbildung in denselben beobachtet. Bei Wiederholung der Arbeit mit einem neuen Hopfen bildeten sich in den beiden Weichharzen (dem α- und β-Harz) nach längerer Aufbewahrung Krystalle, die allmählich an Menge zunahmen, bis schliesslich die Harze ganz mit Krystallen durchsetzt waren. Unter dem Mikroskop gesehen, zeigten die Krystalle in den beiden Harzen verschiedene Form. Die Krystalle des α-Harzes hatten das Aussehen langgestreckter, rhombischer Tafeln, diejenigen des β-Harzes bildeten sehr dünne, lange Prismen. Da die beiden Weichharze durch essigsaures Blei, welches das α-Harz in alkoholischer Lösung vollständig niederschlägt, scharf getrennt werden, so liegt die Annahme nahe, dass in dem Hopfen nicht ein, sondern zwei krystallinische Stoffe von

dem Charakter der Hopfenbittersäure enthalten sind. — Die Reindarstellung der Krystalle aus dem β-Harz gelang vollständig in der Weise, dass das durch Zusatz von wenig Petroleumäther etwas verflüssigte Harz durch eine Schicht Glaswolle, welche mit Filtrirpapier bedeckt war, mit Hülfe einer Wasserluftpumpe filtrirt wurde. Die auf dem Filter bleibende Krystallmasse hatte, nachdem sie durch Waschen mit Petroleumäther von dem anhängenden Harz befreit war, das Aussehen und die Eigenschaften der Hopfenbittersäure. Die Isolirung der Krystalle aus dem α-Harz gelang leider nicht in ebenso vollkommener Weise. Dieselben schienen einerseits leichter löslich in Petroleumäther zu sein, andererseits leichter an der Luft zu verharzen, so dass die schliesslich gewonnene Krystallmasse nicht in einem so reinen Zustande erhalten werden konnte, um eine Elementaranalyse derselben auszuführen. Die Krystalle zeigten dieselbe bemerkenswerthe Eigenschaft wie die Hopfenbittersäure aus dem β-Harz, sich bei wiederholtem Verdunsten der alkoholischen Lösung in ein bitteres Weichharz umzuwandeln. Dieses glich in seinen Eigenschaften und Reactionen vollständig dem α-Harz, ebenso wie das unter denselben Bedingungen aus der Hopfenbittersäure entstehende Harz mit dem β-Harz übereinstimmte. — Das Harz aus dem ätherischen Hopfenöl. Das ätherische Hopfenöl besitzt die Eigenschaft, an der Luft und unter dem Einfluss des Sonnenlichtes sehr schnell zu verharzen. Als das Oel in dünner Schicht in einer Glasschale dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, wurde es sehr bald dickflüssig und verwandelte sich schliesslich in ein sprödes, hellbraun gefärbtes Harz. Dasselbe war unlöslich in Petroleumäther, mit dem sich das Hopfenöl in jedem Verhältniss mischt. In Alkohol und Aether war es leicht löslich, in letzterem blieb eine geringe Menge einer festen Masse ungelöst zurück. Das Harz zeigt keine der oben beschriebenen Reactionen des α- und β-Harzes, ist nicht bitter und gleicht in seinen Eigenschaften dem γ-Harz. Wie dieses zeigt es den Charakter einer Säure. Eine concentrirte alkoholische Lösung des Harzes nahm nach Zusatz von alkoholischer Kalilösung eine dunklere Farbe an. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser entstand eine Trübung, wahrscheinlich von nicht vollständig verharztem Hopfenöl. Beim Erwärmen der Lösung trat ein aromatischer, hopfenartiger Geruch auf. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde das Harz nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als flockiger Niederschlag wieder abgeschieden. — Wenn die Annahme richtig ist, dass das γ-Harz aus dem ätherischen Hopfenöl durch Verharzung desselben entsteht, so sind die in dem Hopfen ursprünglich enthaltenen Stoffe, aus denen die beschriebenen Harze erst als secundäre Verbindungen entstehen, die Hopfenbittersäure oder vielmehr wahrscheinlich zwei krystallinische Stoffe von dem Charakter der Hopfenbittersäure und das Hopfenöl. Aus der einen der krystallisirbaren Verbindungen entsteht durch einen Oxydationsvorgang das α-Harz, aus der anderen das β-Harz. Dass das γ-Harz aus dem Hopfenöl entsteht, ist wahrscheinlich, weil das γ-Harz in seinen Eigenschaften mit dem aus dem Hopfenöl direkt dargestellten Harz durchaus übereinstimmt und weil

die Bildung von Harzen aus ätherischen Oelen ein im Pflanzenreich sehr verbreiteter Vorgang ist.

Für die Brauerei besitzen nur das α- und β-Harz Werth. Nur diese beiden Harze ertheilen dem Bier den gewünschten bitteren Geschmack und besitzen die wichtige Eigenschaft, Spaltpilzgährungen zu hemmen. Das γ-Harz besitzt keine der beiden Eigenschaften. Es ist in Folge seiner Löslichkeit im Bier enthalten, muss aber als werthloser Bestandtheil angesehen werden. — Das Verhalten der bitteren Harze beim Kochen mit Wasser könnte zu der Vermuthung führen, dass dieselben aus einem Gemisch von Harz und Bitterstoff bestehen. Wie oben auseinandergesetzt wurde, vermindert sich die Löslichkeit der Harze bei wiederholtem Kochen mit Wasser, und es bleibt schliesslich ein festes, in Petroleumäther unlösliches, aber noch bitteres Harz zurück. Die wässerigen Auszüge hinterlassen nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben ein hellgelbes Weichharz. Dasselbe ist dem von Issleib (1880) beschriebenen Bitterstoff sehr ähnlich. Die beim Kochen der Harze mit Wasser beobachtete Verschiedenheit des gelösten und des nicht gelösten Antheils rührt aber nicht daher, dass den Harzen ein in Wasser löslicher Bitterstoff entzogen wird, sondern beruht auf einer beim Kochen der Harze mit Wasser eintretenden Veränderung derselben. Dies geht daraus hervor, dass das genannte gelbe Weichharz, wenn es in derselben Weise wiederholt mit Wasser gekocht wird, die gleichen Veränderungen erleidet. Seine Löslichkeit nimmt mit jeder Abkochung ab, und der in Wasser ungelöst bleibende Antheil wird allmählich dunkler und fester. Dieselbe Eigenschaft zeigt auch der Bitterstoff von Issleib nach dessen eigenen Angaben. Dass Issleib nur so äusserst geringe Mengen des Bitterstoffs in dem Hopfen (0,004 Proc.) und selbst in dem Lupulin (0,11 Proc.) vorfand, hat seinen Grund in der von Issleib angewendeten Darstellungsmethode. Es genügt eine 4- bis 5malige Auslaugung des Hopfens mit kaltem Wasser bei Weitem nicht, um demselben die bitteren Bestandtheile vollständig zu entziehen. — Die beiden in Petroleumäther löslichen Weichharze bilden den Bitterstoff des Hopfens. In einem zur Untersuchung verwendeten frischen Hopfen wurden gefunden: 17,784 Proc. Aetherextract. Aus diesem wurden abgeschieden:

4,734 Proc. α-Harz
8,065 „ β-Harz
5,191 „ γ-Harz.

Die wirksamen Weichharze waren also quantitativ vorwiegend vorhanden. Da das γ-Harz für die Brauerei werthlos ist, so genügt es zur Werthbestimmung des Hopfens nicht, die Menge des Aether- oder Alkoholextractes zu bestimmen. Um den Gehalt des Hopfens an werthvollem Bitterstoff zu ermitteln, ist es nöthig, den in Petroleumäther löslichen Theil des Hopfens quantitativ zu bestimmen. — Da in der Bierbrauerei das Auslaugen des Hopfens mit Würze, also mit einer wässerigen Lösung verschiedener Stoffe vollzogen wird, so schien es von praktischem

Interesse zu sein, die Frage zu beantworten, welche bitteren und harzigen Stoffe in einem wässerigen Hopfenauszuge enthalten sind, und welche Eigenschaften dieselben besitzen. Bei den ersten Versuchen wurden die Hopfenauszüge zur Gewinnung des Extractes abgedampft. Die Harze scheiden sich hierbei auf der Oberfläche der Flüssigkeit bei zunehmender Concentration in Form einer Haut ab. Um eine vielleicht beim Abdampfen der Lösung eintretende Veränderung der Harze zu verhüten, wurde das Verfahren in der Weise geändert, dass der Hopfenauszug ohne vorhergehendes Abdampfen mit Aether ausgeschüttelt wurde. Dieses hat nur dann den gewünschten Erfolg, wenn dem Hopfenauszug eine Säure zugesetzt wird. Beim Kochen von Hopfen mit Brunnenwasser verbinden sich die Harze mit den Basen der in dem Wasser enthaltenen kohlensauren Salze, hauptsächlich also mit Kalk, zu salzartigen Verbindungen und gehen als solche in Lösung. In solcher Form sind die Harze auch in dem Bier und zum Theil auch schon in dem Hopfen enthalten. Diese Verbindungen sind in Aether löslich, aber einer wässerigen Lösung können sie durch Schütteln mit Aether nur sehr unvollständig entzogen werden. Sie sind hart und spröde und hinterlassen beim Verbrennen eine erhebliche Menge Asche. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Hopfenauszug werden die Aschenbestandtheile den Harzen entzogen, und diese können dann mit Aether in aschenfreiem Zustande ausgeschüttelt werden. — Um zu untersuchen, in welchem Grade dem Hopfen beim wiederholten Auskochen mit Wasser die bitteren und harzigen Stoffe entzogen werden, wurden 200 Grm. Hopfen mit 10 Liter Leitungswasser eine Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch einen wollenen Filtrirbeutel gegossen, der Hopfen abgepresst und mit dem letzteren dieselbe Behandlung noch dreimal wiederholt. Die trüben Flüssigkeiten liessen sich durch Filtration nicht klären. Es wurde daher versucht, die Klärung derselben durch Aufkochen mit Eiweiss zu bewirken. Mit dem ersten Hopfenauszug gelang dies vollkommen; nach Abscheidung des Niederschlages wurde eine klare, hellbraune Flüssigkeit erhalten. Aber die drei folgenden Hopfenkochungen blieben bei der gleichen Behandlungsweise trübe. Der erste Auszug war in seiner Zusammensetzung von den folgenden wesentlich dadurch verschieden, dass er den Hauptantheil der in Wasser löslichen Extractivstoffe des Hopfens enthielt. Die Vermuthung, dass der in diesem Auszug enthaltene Gerbstoff, der mit Eiweiss einen Niederschlag erzeugt, zur Klärung der Lösung mitwirkt, wurde dadurch bestätigt, dass die folgenden Auszüge, die beim Aufkochen mit Eiweiss trübe blieben, durch gleichzeitigen Zusatz von Tanninlösung vollständig klar erhalten wurden. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass der Gerbstoff des Hopfens, abgesehen von seiner anderweitigen Bedeutung, von hervorragender Wichtigkeit in der Brauerei als Klärungsmittel ist. Die drei letzten Hopfenabkochungen besassen, nachdem sie auf die angegebene Weise geklärt waren, eine blassgelbe Farbe. Bei der hier beschriebenen Versuchsreihe konnte jedoch dieses Klärungsverfahren nicht angewendet werden, weil beim Aus-

schütteln mit Aether das Tannin zum Theil in die ätherische Lösung übergeht. Die Flüssigkeiten wurden daher durch Filtration so vollkommen als möglich geklärt; sie blieben aber von überaus feinen suspendirten Harztheilchen schwach getrübt. — Die so bereiteten vier Hopfenauszüge wurden nach Zusatz von soviel Schwefelsäure, dass sie 0,5 Proc. dieser Säure enthielten, mit bedeutenden Mengen Aether ausgeschüttelt und dieses so oft wiederholt, als die an der Oberfläche sich ansammelnde Aetherschicht noch gelblich gefärbt war. Die ätherischen Lösungen wurden mittels eines Hebers von den wässerigen Lösungen abgezogen, der Aether abdestillirt und so die Extracte gewonnen. Der viermal mit Wasser ausgekochte Hopfen wurde getrocknet und mit Aether behandelt, um den noch im Hopfen zurückgebliebenen Harzrest auszuziehen. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand zur Ausscheidung des Hopfenwachses in 90proc. Alkohol aufgelöst. Aus der filtrirten Lösung wurde nach dem Verdunsten des Alkohols eine dunkel gefärbte, chlorophyllhaltige Harzmasse gewonnen. Diese sowohl, wie auch die aus dem wässerigen Auszuge durch Ausschütteln mit Aether erhaltenen Harze waren zum Theil in Petroleumäther löslich. — In der folgenden Tabelle sind die Gewichtsmengen der in die wässerigen Auszüge übergegangenen Harze, sowie der in Petroleumäther lösliche Antheil derselben zusammengestellt.

	Gelöstes Harz	Von gelöstem Harz in Petroleumäther löslicher Antheil	
	Grm.	Grm.	Proc.
Erster Auszug	3,8	1,8	47,3
Zweiter Auszug	3,9	1,9	48,7
Dritter Auszug	3,0	1,4	46,7
Vierter Auszug	1,6	0,7	43,7

Die Menge des nicht in die wässerige Lösung übergegangenen Harzes betrug 13,8 Grm. Es enthielt somit von dem gesammten Harz

der erste Auszug	14,5	Proc.
der zweite Auszug	14,9	„
der dritte Auszug	11,5	„
der vierte Auszug	6,1	„
rückständiges Harz im Hopfen . .	52,9	„

Die mit Wasser ausgelaugten und mit Aether ausgeschüttelten Harze waren weich, von hellgelber Farbe und äusserst bitterem Geschmack. Die in Petroleumäther löslichen Antheile aller vier Auszüge zeigten vollständig die Eigenschaften und Reactionen des β-Harzes. Sie waren in Wasser theilweise mit hellgelber Farbe löslich. Bei häufig wiederholtem Kochen mit Wasser zeigten sie dasselbe Verhalten wie die oben beschriebenen Weichharze (α- und β-Harz). Der ungelöste Theil wurde immer dunkler und fester und verwandelte sich schliesslich in eine harte Masse. Der in Wasser gelöste Theil hatte theilweise seine Löslichkeit in Petroleumäther eingebüsst. Die Antheile der aus den 4 Hopfenauszügen iso-

lirten Harze, die in Petroleumäther unlöslich waren, enthielten geringe Mengen Gerbstoff. Abgesehen von dieser Verunreinigung zeigten sie die Reactionen und die Eigenschaften des β-Harzes. — Die Untersuchung der S. 1018 beschriebenen Harze bietet genügende Anhaltspunkte zur richtigen Beurtheilung der aus den wässerigen Hopfenauskochungen isolirten Produkte. Die beiden bitteren Weichharze des Hopfens verlieren, wenn sie in kochendem Wasser gelöst und aus der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether wieder abgeschieden werden, theilweise ihre Löslichkeit in Petroleumäther. Dieselbe Veränderung müssen die Harze natürlich auch beim Kochen von Hopfen mit Wasser erleiden. Neben den durch das Kochen veränderten beiden Weichharzen enthielten die in Petroleumäther unlöslichen Harzrückstände der vier Hopfenauszüge jedenfalls auch das indifferente γ-Harz. Der beim Ausziehen des Hopfens mit siedendem Wasser ungelöst gebliebene Harzrückstand besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und war zum Theil in Petroleumäther löslich. In seinen Eigenschaften und Reactionen stimmte er, abgesehen von der dunklen Färbung, die von Verunreinigungen herrührte, mit den aus den wässerigen Auskochungen erhaltenen Harzen überein. Die aus den Hopfenauszügen isolirten Harze stimmten mit denjenigen des Bieres, von welchen sogleich die Rede sein wird, überein. Daraus ergibt sich, dass Hopfen nach viermaligem Auskochen noch bedeutende Mengen Harz enthält (im vorliegenden Falle etwa 53 Proc. des gesammten Harzgehaltes). Hierdurch erklärt sich die Thatsache, dass Hopfen wiederholt mit Wasser ausgezogen werden kann, ohne seinen bitteren Geschmack und seine antiseptischen Eigenschaften zu verlieren.

Um die in fertigem Bier gelösten Hopfenharze zu isoliren, wurde eine Achtel-Tonne Lagerbier auf etwa $^2/_3$ seines Volumens eingedampft, das ausgeschiedene Eiweiss durch Filtration entfernt und darauf soviel Schwefelsäure zugesetzt, dass 0,5 Proc. dieser Säure in der Flüssigkeit enthalten war. Diese wurde dann mit grossen Mengen Aether zweimal ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung war bei der ersten Ausschüttelung gelb, bei der zweiten schwach gelblich gefärbt. Dieses zur quantitativen Gewinnung der Harze nicht geeignete Verfahren wurde gewählt, um nicht Veränderungen der Harze herbeizuführen und dieselben in dem Zustande, wie sie in dem Biere enthalten sind, abzuscheiden. Die Arbeit wurde durch das beim Ausschütteln eintretende Gelatiniren der Aetherschicht sehr erschwert. Es wurden aus dem zur Untersuchung verwendeten Bier 3 Grm. Aetherextract gewonnen. Dieses bestand aus einer bräunlich gefärbten Harzmasse, die aber mit geringen Mengen anderer Stoffe verunreinigt war. Sie besass saure Reaction, hatte einen malzartigen Geruch und war gerbstoffhaltig. Mit Petroleumäther liess sich aus der Masse ein hellgelbes weiches Harz von intensiv bitterem Geschmack ausziehen mit den Eigenschaften des β-Harzes. — Der in Petroleumäther unlösliche Theil der Harzmasse war weich, braungefärbt, sehr bitter und zeigte in wässeriger Lösung neben den Gerbstoffreactionen ebenfalls die Reactionen des β-Harzes. Nach oft wiederholtem Auskochen mit destil-

lirtem Wasser blieb ein festes, schwach bitteres Harz im Rückstand. Sowohl der in Petroleumäther lösliche, wie der darin unlösliche Theil gaben mit Kali Verbindungen, die in Wasser löslich waren. — Die Untersuchung des Bieres, sowie der wässerigen Hopfenabkochungen führte zu dem Resultat, dass beide die folgenden drei Bestandtheile enthielten:

1. ein weiches, bitteres, in Petroleumäther lösliches Harz,
2. ein Harz von derselben Beschaffenheit, aber in Petroleumäther unlöslich,
3. ein festes, schwach bitteres (in reinem Zustande wahrscheinlich nicht bitteres) Harz.

Die beiden ersten sind Abarten des α- und β-Harzes, bez. unverändertes β-Harz. Sie bilden die wirksamen Harzbestandtheile des Bieres und wässeriger Hopfenauszüge. Das dritte Harz, welches aus den genannten Flüssigkeiten nicht in reinem Zustande isolirt wurde, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Umwandlungsprodukten des α- wie β-Harzes, von denen bei der Beschreibung dieser Harze die Rede war, und γ-Harz, welches wegen seiner Löslichkeit ohne Zweifel ebenfalls im Bier enthalten ist.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil der in der gehopften Würze enthaltenen harzigen und bitteren Substanzen scheidet sich bekanntlich während der Gährung aus und bildet die sogenannte Harzdecke. Um die Frage zu beantworten, ob die in der Decke ausgeschiedenen Harze mit den im Bier aufgelösten Harzen übereinstimmen, wurde eine grössere Menge der Harzdecke zunächst durch wiederholtes Auswaschen und Schlemmen von anhaftendem Bier und Hefezellen befreit und dann getrocknet. Die getrocknete und zerriebene Masse wurde mit Aether ausgezogen, und es zeigte sich hierbei, dass nur der geringste Theil derselben aus Harz besteht. 100 Th. der trockenen Harzdecke enthielten 4,667 Th. zu Aether lösliches Harz. Um das letztere vollständig auszuziehen, muss die Behandlung der Harzdecke mit Aether sehr lange fortgesetzt werden, da dieselbe das Harz hartnäckig zurückhält. Nach zwölfstündiger Einwirkung des Aethers im Soxhlet'schen Extractionsapparat war das Harz noch nicht vollständig gelöst. Die Harzdecke wurde hierauf in einem Kolben mit Aether übergossen und 5 Stunden im Rückflusskühler gekocht. Erst nach viermaliger Behandlung war die Harzdecke vollkommen entbittert. Der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Harzrückstand war stark aschenhaltig. In der Asche wurden Kalk, Magnesia und Eisenoxyd nachgewiesen. Um das Harz von dem Aschengehalt zu befreien, wurde die ätherische Lösung mit 0,5proc. Schwefelsäure anhaltend geschüttelt. Es gelang so, das Harz fast aschenfrei zu erhalten. Die Untersuchung desselben ergab, dass es sich gegen Lösungsmittel und Reagentien ebenso verhält wie das im Bier aufgelöste Harz. Ein Theil war in Petroleumäther mit gelber Farbe löslich und bildete nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine weiche, hellgelbe, sehr bittere Masse mit allen Eigenschaften des β-Harzes. Wie dieses wirkte es stark hemmend auf die Milchsäuregährung. Von dem in Petroleumäther un-

löslichen Theil ging durch wiederholtes Auskochen mit Wasser ein Harz in Lösung, welches mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunstung desselben als bitteres Weichharz abgeschieden wurde. Der nicht in wässerige Lösung übergeführte Harzrückstand war eine feste, spröde, dunkelgefärbte Masse (zum grossen Theil γ-Harz). Die in der Harzdecke sich abscheidenden Harze zeigen dieselben Eigenschaften wie die in Hopfendekokten und im Bier aufgelösten Harze, und sie sind ohne Zweifel mit diesen identisch. — Der nicht harzige, quantitativ vorwiegende Theil der Harzdecke ist nach der vollständigen Entfernung des Harzes eine dunkelgraue Masse, die sich zu einem staubigen Pulver zerreiben lässt. Dass dieselbe zum grössten Theil aus Eiweissstoffen besteht, die während der Gährung ausgeschieden werden, kann mit Sicherheit angenommen werden. Der hohe Stickstoffgehalt spricht für die Richtigkeit dieser Annahme. Bei der Untersuchung zweier, von verschiedenen Gährungen herrührender Harzdecken ergaben sich für den Stickstoffgehalt der durch Extraction mit Aether vom Harz befreiten Substanzen 13,14 und 13,16 Proc. Stickstoff. Bei der Annahme, dass der gefundene Stickstoff ausschliesslich Eiweissstoffen angehört, würden 82,12 bez. 82,24 Proc. der analysirten Proben aus derartigen Stoffen bestehen. Die harzfreie Decke enthält also neben der stickstoffhaltigen noch stickstofffreie Substanz. Die Decke ist in siedendem Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten der klar filtrirten Lösung als äusserst fein vertheilter Niederschlag wieder aus, der in der Flüssigkeit vertheilt bleibt und dieselbe stark trübt. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine starke Gerbstoffreaction. Hiernach scheint die Annahme berechtigt zu sein, dass die harzfreie Decke wesentlich aus einer Verbindung von Eiweissstoffen mit Gerbstoff besteht. Eine künstlich erzeugte Verbindung der beiden Stoffe zeigt ein ganz entsprechendes Verhalten. Wenn man einer klaren Malzwürze Gerbstofflösung hinzufügt, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit zum Theil auflöst. Das klare Filtrat trübt sich beim Erkalten der Flüssigkeit durch theilweise Ausscheidung der Verbindung von Eiweiss mit Gerbstoff. — Somit besteht die bei der Gährung sich bildende Decke wenigstens zum grössten Theil aus Hopfenharzen und gewissen Eiweissstoffen in Verbindung mit Gerbstoff. Beiden Bestandtheilen ist die Eigenschaft gemeinsam, in der Wärme bedeutend löslicher zu sein als bei niederen Temperaturen und also auch umgekehrt beim Abkühlen gesättigter Lösungen sich theilweise auszuscheiden. Die Annahme liegt nahe, dass eine Ausscheidung der genannten Stoffe auch in der auf die niedere Gährungstemperatur abgekühlten Würze im Verlauf der Gährung allmählich stattfindet. Die Entstehung der sogenannten Harzdecke findet dadurch eine einfache Erklärung.

Ueber den Einfluss, welchen wässerige Hopfenauszüge auf die Gährung der Milchsäurebacterien und einiger anderer Gährungsorganismen ausüben, hat Verf. schon früher (J. 1885. 19) berichtet. — Die Milchsäuregährung wurde bei diesen Versuchen auf folgende Weise

hervorgerufen. 200 Grm. Grünmalz, welches bei möglichst niedriger, 50° nicht übersteigender Temperatur getrocknet und dann zerkleinert war, wurde mit 1 Liter Wasser $^1/_2$ Stunde lang bei einer Maximaltemperatur von 60° gemaischt. Die verzuckerte Maische wurde durch einen gestrickten wollenen Filtrirbeutel gegossen und ausgepresst. Die trübe Flüssigkeit wurde dann in einem Wasserbade bei 45 bis 50° der freiwilligen Gährung überlassen. In den meisten Fällen wurde auf diese Weise eine starke Milchsäuregährung erzeugt. Bei der Ausführung dieser Versuche ist es jedoch immer nothwendig, den Verlauf der Gährung mit dem Mikroskop zu controlliren. Bei intensiver Milchsäuregährung findet man immer in grösster Menge und gut ausgebildet das stäbchenförmige Milchsäureferment. Bei einigen Malzen, die in der angegebenen Weise zu den Versuchen verwendet wurden, trat eine schwächere Milchsäurebildung ein, und die mikroskopische Untersuchung ergab, dass an Stelle der gänzlich fehlenden Milchsäurestäbchen eine massenhafte Entwicklung des Milchsäure bildenden Pediococcus stattgefunden hatte. Zu jedem Versuch wurde eine Mischung von 500 Kubikcentim. der Malzmaische mit 100 Kubikcentim. kaltgesättigter Harzlösung zur Milchsäuregährung angestellt und zum Vergleich bei jeder Versuchsreihe gleichzeitig eine Malzmaische angestellt, welche an Stelle der Harzlösung einen Zusatz von 100 Kubikcentim. Wasser enthielt. Beim Beginn des Versuchs wurde der Säuregehalt der Maische mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge bestimmt und im Verlauf der Gährung die Entwicklung der Organismen mit dem Mikroskop und die Säurezunahme auf die angegebene Weise verfolgt. Der in den nachstehenden Tabellen angegebene Säuregehalt der Maischen ist ausgedrückt durch die Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, die erforderlich waren, um die in 20 Kubikcentim. der Versuchsflüssigkeit enthaltenen Säuren zu neutralisiren. Die nachstehenden Versuchsreihen zeigen, dass das α- und β-Harz, sowie das durch Oxydation der Hopfenbittersäure entstandene Harz, welches mit dem β-Harz identisch ist, obwohl dieselben in den Versuchsmaischen nur in äusserst geringer Menge vorhanden waren, stark hemmend auf die Milchsäuregährung wirken, dass dagegen das γ-Harz unwirksam ist. Während in den Maischen, welche Lösungen des α- und β-Harzes enthielten, die Entwicklung der Milchsäurebacterien fast ganz unterdrückt war, hatten sich dieselben in der Maische, in welcher γ-Harz gelöst war, ebenso gut entwickelt wie in der Maische ohne Zusatz von Harzlösung.

Anfänglicher Säuregehalt der Versuchsmaische 2,5.

	Säuregehalt		Mikroskopisches Bild am Ende des Versuchs
	nach 20 Stdn.	nach 44 Stdn.	
1. Malzmaische ohne Zusatz	10,5	20,0	Sehr viele Milchsäurestäbchen
2. „ mit α-Harz	5,0	5,5	Nur geringe Spuren derselben
3. „ mit β-Harz	7,6	9,7	Vereinzelte Zellen
4. „ mit γ-Harz	13,6	18,0	Wie bei 1

Anfänglicher Säuregehalt der Versuchsmaische 2,0.

	Säuregehalt		Mikroskopisches Bild am Ende des Versuchs
	nach 20 Stdn.	nach 44 Stdn.	
1. Malzmaische ohne Zusatz	12,0	15,2	Viele Milchsäurestäbchen, zum grossen Theil sehr lang
2. „ mit α-Harz	6,5	6,5	Sehr wenige, meist sehr kurze Stäbchen
3. „ mit β-Harz	7,0	9,8	Wie bei 2
4. „ mit γ-Harz	12,0	15,2	Wie bei 1

Wirkung der Hopfenharze auf die Gährung des Milchsäure erzeugenden Pediococcus. Anfänglicher Säuregehalt der Versuchsreihe 3,5.

	Säuregehalt nach 24 Stdn.	Mikroskopisches Bild
1. Malzmaische ohne Zusatz	9,4	In den Maschen war kein Milchsäurestäbchen zu sehen, bei einer reichlichen Entwickelung von Pediococcus
2. „ mit α-Harz	6,0	
3. „ mit β-Harz	5,6	
4. „ mit γ-Harz	7,0	

Die schon an sich schwächere Pediococcusgährung wird durch die Lösungen des α- und β-Harzes weniger beeinträchtigt als die Gährung, welche durch Milchsäurebacterien hervorgerufen wird. Das γ-Harz ist auch der Pediococcusgährung gegenüber unwirksam. Die Entwicklung der Pediococcuszellen wird durch keines der 3 Harze in erheblichem Maasse beeinträchtigt. — Weitere Untersuchung der Harze des Bieres und der Harzdecke, sowie deren Wirkung auf die Milchsäuregährung führen zu dem Resultat, dass im Verlauf der Biergährung nicht etwa gewisse harzige Bestandtheile ausgeschieden werden, während andere in Lösung bleiben, sondern dass die im Bier gelösten und die in der Decke ausgeschiedenen Harze qualitativ nicht verschieden sind.

Brauverfahren. Ch. Clinch (*D. R. P. Nr. 42661) will das zerkleinerte Malz erwärmen, bevor es gemaischt wird, so dass die Temperatur des Wassers im Maischbottich durch die Einführung des Malzes nicht erniedrigt wird. Zu dem Zwecke lässt er erwärmte Luft durch das zerkleinerte Malz streichen, und zwar am besten, während es sich im Trichter oberhalb des Maischbottichs befindet, bis das Malz die passende Temperatur angenommen hat. (Die geringe spec. Wärme des Malzes macht dieses überflüssig.)

Das diastatische Ferment des ungekeimten Weizens ist nach C. J. Lintner[1]) wohl im Stande, Stärke in Maltose umzuwandeln, nicht aber Stärke zu verflüssigen, wie es Malzdiastase thut.

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 497.

Der Abläuterbottich von St. Heymann und W. Klingbeil (*D. R. P. Nr. 42 962) ist mit Rührwerk unter dem Seihboden versehen zur Entfernung des sog. Unterteiges.

Beim Läuterbottich von H. Hackmann[1] (D. R. P. Nr. 42 508, 44 098 u. 45 526) sind zur Aufnahme der als Filterschicht dienenden Treber lothrechte Filterschichträume *N* (Fig. 211 u. 212) angeordnet, welche gebildet werden durch grobmaschige Siebe *A* und mit feinen

Fig. 211.

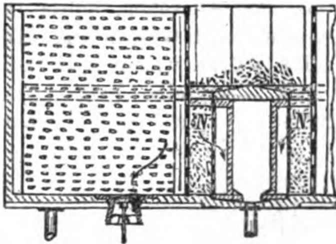
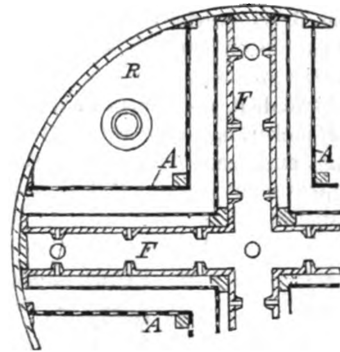


Fig. 212.



Sieben an den Seiten überkleidete kranzförmige Filtrirkästen *F*, wobei die in die Filterschichträume eingegossene Würze unter Zurücklassung der Treber in den Filterräumen *N* und des in ihr vertheilten sog. Teiges in den Räumen *R* seitlich durch die Treber in die Filtrirkästen abfiltrirt werden.

Kesselmaischverfahren. In Weihenstephan wurden nach Krandauer[2] 5 Hektol. Malzschrot, nachdem das Wasser in der Pfanne 42,5° erreicht hatte, langsam eingerührt und diese Temperatur 20 Minuten innegehalten. Hierauf wurde die Temperatur der Maische innerhalb 45 Minuten auf 65° erhöht. Die Maische blieb abermals bei dieser Temperatur 30 Minuten stehen. Hernach wurde etwas mehr als die Hälfte der Maische, möglichst dünn beschaffen, in den mit heissem Wasser gut vorgewärmten Maischbottich abgelassen. Der Rest der Maische in der Pfanne wurde zunächst langsam auf 75° (60° R.) erwärmt, sodann zum Kochen gebracht und 30 Minuten stark gekocht. Nun schritt man zum Abmaischen, wobei darauf gesehen wurde, dass man, während fleissig gemaischt und die Maische aus dem Kessel vorsichtig zufliessen gelassen wurde, die Temperatur von 72,5° erreichte. Nach halbstündiger Ruhe wurde in der üblichen Weise abgeläutert. Die bei diesem Verfahren erhaltene Würze zeichnete sich nach dem Hopfenkochen durch besonders guten, grossflockigen Bruch und feurigen Glanz

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *181.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 137.

aus. — Ferner wurde bei einem Sude auch Weizenmalz verwendet. 3 Hektol. Gerstenmalz und 2 Hektol. Weizenmalz wurden nach der gewöhnlichen Dickmaischmethode vermaischt, zwei Dickmaischen, eine Lautermaische. Die dabei eingehaltenen Temperaturen waren 36°, 52,5°, 65° u. 75°. Die Würze lief gut ab und zeigte nach zweistündigem Kochen schönen Bruch und Glanz. Der Verlauf der Gährung (Untergährung) war normal, die Kräusen hoch. Der Extractgehalt der Stammwürze war 14,1 Proc.; die Saccharometeranzeige des Bieres beim Fassen nach 12tägiger Gährung betrug 5,6; mithin der Vergährungsgrad 60,3. Der Bruch sowie der Glanz des Bieres beim Fassen liessen zu wünschen übrig, doch machte sich das Bier im Lagerfass vorzüglich. Das Weizenmalz hatte ein schönes, gleichmässiges Aussehen, mürbe Beschaffenheit und einen angenehmen, eigenthümlichen Geschmack. Die Verzuckerungsdauer betrug 15 Minuten. Die Würze, welche sehr rasch und ausgezeichnet klar filtrirte, hatte eine blassgelbe Farbe. Die Untersuchung des Malzes ergab folgendes Resultat (nach Ballings Tabelle):

Wasser	6,00	Proc.
Extract im Malz . . .	76,24	„
„ „ trocknen Malz	81,11	„
Maltose „ „ „	53,47	„
Maltose zu Nichtmaltose =	1:0,52	„

Den Wärmebedarf beim Maischekochen suchte Goslich[1]) festzustellen. Die betreffende Brauerei hat getrennte Kochgefässe, die Maischpfanne fasst 100 Hektol., die Würzepfanne 216 Hektol. Beide Pfannen sind mit gewölbten Deckeln und Wrasenabzügen versehen. Die Feuerung der runden Maischpfanne ist so gebaut, dass das Feuer vom Rost nach hinten zieht, sich theilt, an den Seiten wieder nach vorn kommt und in den Schornstein abzieht. Ueber dem Heizgang ist noch ein Vorwärmer aufgestellt, der von den abgehenden Heizgasen umspült wird. Die viereckige Bierpfanne hat eine ganz gleiche Feuerungsanlage; Das Feuer geht einmal hin, theilt sich, kommt wieder zurück, umzieht den oben stehenden Vorwärmer und geht in den Schornstein. Die feuerberührte Heizfläche der Maischpfanne beträgt 11,64 Quadratm., die der Würzepfanne 21,52 Quadratm. Der Rost der Maischpfanne ist 1,20 Quadratm., der der Würzepfanne 1,56 Quadratm. gross.

1. Wasserkochen. In die Pfanne werden aus dem Vorwärmer 61,69 Hektol. Wasser eingelassen, welches 76° warm ist, und bis zum Kochen, also auf 100°, erwärmt. Das Wasser hat dabei aufgenommen:

$$(100 - 76)\ 6169 = 148\,056 \text{ W.-E.}$$

Verkocht werden während des Aufbrühens 70 Liter, dazu wird an Wärme gebraucht

$$537 \times 70 = 37\,590 \text{ W.-E.}$$

Zum Aufbrühen werden 39,2 Hektol. Wasser verbraucht, den Rest lässt man fortlaufen. In die Pfanne muss nahezu die doppelte Menge Wasser eingelassen und zum Kochen erhitzt werden, weil die Seitenzüge der Feuerung von Innen von

1) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 710.

Wasser bespült sein müssen. Die Maische bekommt durch das Aufbrühen eine Temperatur von 37,5°.

2. Erstes Dickmaischkochen. Es werden 62 Hektol. in die Pfanne abgelassen und möglichst langsam in 1½ Stunden bis zum Kochen erwärmt. Die Wärmeaufnahme während der Zeit beträgt:

(100 — 37,5) 6200 = 387 500 W.-E.

Die Maische wird ½ Stunde lang gekocht, dabei verdampfen 153 Liter; die dazu erforderliche Wärme beträgt:

537 × 153 = 82 161 W.-E.

Die kochende Maische kommt nach dem Maischbottich zurück und erwärmt die Maische dort auf 55°.

3. Zweites Dickmaischkochen. In die Pfanne werden 57,26 Hektol. 55° warm geschafft und in 45 Minuten zum Kochen erwärmt. Die Wärmeaufnahme während der Zeit beträgt:

(100 — 55) 5726 = 257 670 W.-E.

Die Maische wird wieder ½ Stunde gekocht, und dabei werden 140 Liter verdampft. Die dazu erforderliche Wärme beträgt:

537 × 140 = 75 180 W.-E.

Die zweite Dickmaische erhöht die Temperatur im Maischbottich auf 65°.

4. Lautermaischkochen. Die Lautermaische besteht aus 77,60 Hektol. und wird in 15 Minuten zum Kochen gebracht und dazu Wärme gebraucht:

(100 — 65) 7760 = 271 600 W.-E.

Auch die Lautermaische wird ½ Stunde lang kochend erhalten, dabei werden 195 Liter verdampft und dazu an Wärme gebraucht:

537 × 195 = 104 715 W.-E.

Zusammen also 1 364 000 W.-E. Verbrannt sind 1070 Kilogrm. böhmische Braunkohle mit 26 Proc. Wasser und 2,6 Proc. Asche. Darnach wird der Brennwerth zu 4752 W.-E. geschätzt, so dass nur 26,83 Proc. der Wärme ausgenutzt wären. (Eine Untersuchung der Rauchgase würde die nöthige Aufklärung gegeben haben.)

Ueber die Verarbeitung von schlechtgelöstem Malz und Rohfrucht macht A. G. Jerika[1]) Bemerkungen.

Bei dem Hopfenseiher von J. Ph. Lipps (D. R. P. Nr. 44019) wird durch ein in einer Mulde bezw. einem Siebboden sich bewegendes, zum Herausnehmen eingerichtetes Rührwerk der mit Würze vollgesaugte Hopfen zertheilt und mit zugespritztem warmem Wasser innig gemengt. Durch diese Auslaugung soll eine grössere Ausbeute an Würze erzielt werden.

Bei dem Kühlapparate mit Flächenberieselung von C. Kuhne (*D. R. P. Nr. 44 638) befindet sich unter den Kühlröhren noch eine Kühltrommel.

Auf die Anlage zum Sterilisiren und Kühlen der Bierwürze von C. Hoffmann und L. Ebert (D. R. P. Nr. 41 960) möge verwiesen werden.

Das Lüften der Würze mit filtrirter Luft empfiehlt A. Petersen[2]).

Zur Herstellung von Flaschenbier empfehlen R. Wahl und

1) Schwäbisch. Bierbr. 1888 S. 18.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 53.

M. Henius[1]) die Mitverwendung von Kartoffelzucker. Der Zucker wurde im Sudkessel zugegeben, und zwar kurz nachdem der Bruch nach der letzten Hopfenzugabe sich zeigte. Vor dem Zusatze hatte die Würze eine Concentration von 11,5° Ball. bei 17,5° (14° R.), nach dem Zusatz eine solche von 13,2°; im Keller angelangt eine solche von 13,7° Ball. Die Temperatur der gährenden Würze wurde bis auf 9° steigen gelassen, und so lange mit einem Schwimmer auf derselben erhalten, bis sie wieder sank. Nach 20 Tagen, vom Satzgeben an gerechnet, war die Malzwürze, welche zum Vergleich auch beobachtet wurde, ziemlich klar und wurde in den Lagerkeller abgefüllt, während die Klärung bei der Würze mit Zuckerzusatz einige Tage länger dauerte. Die Kräusen waren schön und vollkommen normal, die Hefe setzte sich gut ab, war aber nicht ganz so fest wie bei der Malzwürze. Die Malzwürze wurde auf Ruh in 28 Tagen reif zum Fassen, der andere Sud in 34 Tagen. Nach dieser Zeit wurden sie auf das Spänfass gebracht, mit 10 Proc. Kräusen von 13,5 Proc. Ball. versetzt und mit Isinglass geklärt. — Um die Attenuation zu verfolgen, wurde von Woche zu Woche vom Zeuggeben an die Menge des gebildeten Alkohols und des Extractes bestimmt, sowie eine vollständige Analyse ausgeführt von der Stammwürze, von dem Biere unmittelbar vor dem Zusatz der Kräusen und von dem fertigen Bier vor dem Abziehen auf Flaschen:

Alkohol und Extractgehalt des Bieres.

Tage nach dem Zeuggeben	Malzwürze			Würze mit Zuckerzusatz		
	Alkohol Proc.	Extract Proc.	Vergährungsgrad Proc.	Alkohol Proc.	Extract Proc.	Vergährungsgrad Proc.
7	2,44	9,4	33,8	2,44	8,9	35,0
14	4,10	6,30	55,5	3,95	5,90	57,0
21	4,15	6,20	56,3	4,05	5,7	58,4
49	4,30	6,00	58,0	4,24	5,4	60,0
Fertiges Bier	4,10	6,25	58,8	4,05	5,80	57,04

	Malzwürze			Malzwürze mit Zusatz		
	Stammwürze Proc.	Bier vor dem Kräusen Proc.	Fertiges Bier Proc.	Stammwürze Proc.	Bier vor dem Kräusen Proc.	Fertiges Bier Proc.
Zucker . . .	9,53	1,33	1,70	9,70	1,26	1,64
Eiweissstoffe . .	0,70	0,60	0,63	0,52	0,46	0,48
Alkohol . . .	—	4,30	4,10	—	4,24	4,05
Extract . . .	14,20	6,00	6,25	13,70	5,40	5,80
Dextrin . . .	3,10	3,00	3,00	2,50	2,64	2,68
Milchsäure . .	0,085	0,108	0,110	0,068	0,117	0,120
Asche	0,208	0,185	0,189	0,174	0,152	0,155
Phosphorsäure .	0,07	0,065	0,066	0,066	0,060	0,060
Hopfenextract .	0,68	0,70	0,63	0,66	0,77	0,73
Würzegehalt berechnet . .	—	14,30	14,15	—	13,60	13,62
Vergährungsgrad	—	58,	55,80	—	60,0	57,4
Verhältniss Z:NZ =	1:0,49	—	—	1:0,41	—	—

1) Braumeister (Chicago) 1888 S. 153.

Wie man sieht, ist vor dem Zusatz der Kräusen das Bier höher vergohren als nachher. Der Zusatz der Kräusen hat also das Bier wieder in seinem Charakter jünger gemacht. Es enthält mehr unvergohrenen Zucker, mehr Eiweissstoffe, weniger Alkohol, während der Vergährungsgrad um 2,5 Proc. geringer ist. Daraus ergibt sich, dass man so wenig wie möglich Kräusen anwenden sollte und zwar nur so viel, um dem Biere die nöthige Menge von Kohlensäure („Steam") zu geben. Könnte man ohne einen Zusatz von Kräusen durchkommen, desto besser. Immerhin dürfte man wohl mit 5 Proc. auskommen, und sollte man dabei eine Würze nehmen, die ebenfalls mit Hülfe von Zucker bereitet wurde. — Um nun zu ermitteln, ob das so behandelte Bier sich klar erhält, wurde dasselbe auf Flaschen gezogen und diese mit durch Draht befestigte Pfropfen gut versehen. Es wurde nun ein Theil nicht pasteurisirt, ein Theil nicht pasteurisirt, jedoch mit einem Zusatz von Salicylsäure oder Thymol versehen, ein Theil wurde pasteurisirt bei 69° ohne Zusatz von Conservirungsmitteln, ein Theil wurde pasteurisirt mit Zusatz von Salicylsäure oder Thymol. — Die Versuche ergaben, dass man nach dem gewöhnlichen Verfahren zur Herstellung eines Schenkbieres auch Exportbier bereiten kann, welches das Pasteurisiren verträgt, wenn man einen Theil des Malzes so mit Zucker ersetzt, dass die Würze gerade genug Eiweissstoffe enthält, um die Hefe zu ernähren, das heisst, um noch gerade eine Hefe von guter Qualität zu erzielen und dass sowohl Salicylsäure als auch Thymol die Ausscheidung von Eiweissstoffen begünstigen und zwar Thymol bei einem sonst haltbaren Biere in einem solchen Maasse, dass es unverkäuflich sein dürfte.

Zur Herstellung von Flaschenbier empfiehlt auch J. E. Siebel[1]) die Mitverwendung von Traubenzucker.

Ein hoher Gehalt des Brauwassers an Chloriden wirkt nach Matz[2]) schädlich auf die Gährung, besonders auf das Deckehalten. — Reinke weist darauf hin, dass besonders bei den Wässern grosser Flüsse, welche Gegenden durchfliessen, in denen Zuckerfabriken, Salinenanlagen, Bergwerke zahlreich vorhanden sind, vielfach eine erstaunliche Verschiedenheit zu Tage getreten ist. Die Schwankungen des Elbwassers z. B. derselben Stadt sind nicht allein in den verschiedenen Jahren, Jahreszeiten, sondern auch innerhalb eines Tages so bedeutend, dass seitens der Brauindustrie kräftig dagegen Front gemacht werden muss. Der Einfluss schwefelsaurer Alkalien und gewisser Chlorverbindungen auf die Hefe in den Gährungen ist als ein nachtheiliger auch in der Praxis erkannt.

Für Herstellung norddeutscher (lichter) und Wiener (heller) Biere ist nach O. Reinke[3]) kalte Führung des Malzes und mehr oder minder langes Gewächs zu beachten. Für bayerische (voll-

1) Brauer u. Mälzer 1888 S. 615.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 290 u. 671.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 489.

mundige, dunkle) Biere ist wärmere Haufenführung, langes Gewächs, kräftiges Greifenlassen Bedingung. Richtiges Darren bei beiden Malzen vorausgesetzt, wird beim Sud- und Gährverfahren Folgendes zu beobachten sein: Lager- und Exportbiere müssen hohen Vergährungsgrad (60 Proc.) schon auf dem Gährbottich erhalten, im Lagerkeller kalt und länger lagern. Schenkbiere, vollmundige rasch dem Verbrauch unterliegende Biere, können niedrigeren Vergährungsgrad auf dem Bottich (54 Proc.), höhere Temperatur im Lagerkeller, aber dann auch kürzere Lagerzeit erhalten; doch wird der norddeutsche Brauer sich auch hier mehr auf höheren Vergährungsgrad und kalte Lagerung mit Vortheil einrichten. Zu beachten wird immer sein: hohe Vergährung, längere kältere Lagerung (1° R.) bei schnellem Füllen der Abtheilung, oder niedrige Vergährung im Gährkeller, dann langsames Füllen der Abtheilungen bei höherer Lagerkellertemperatur (3° R.) oder Schlauchen auf Bruchfass.

Der Vergährungsgrad des Bieres braucht nach E. Leyser [1]) keineswegs über 48 Proc. zu sein. Er weiss über verschiedene Fälle zu berichten, wo ein sonst ganz normales und besonders beliebtes Bier, dadurch, dass dasselbe einen wirklichen Vergährungsgrad wenig unter 48 Proc. zeigte, von der zuständigen Polizeibehörde als mangelhaft vergohren beanstandet und der Brauerei, bei fortgesetzter Verleitgabe solchen Bieres, mit Strafeinschreitung gedroht wurde. Sämmtliche der fraglichen Biere besassen vollkommenen Glanz, einen durchaus nicht jungen, sondern ausgegohrenen, vollmundigen und angenehmen Geschmack, und zeigten in sogar nur halbvollen und vorher gelüfteten Flaschen in einem geheizten Raume aufbewahrt, eine derartig geringe Neigung zur Hefenneubildung, dass selbst nach Verlauf mehrerer Tage sich keine Spur von Hefe am Boden der betreffenden Flaschen abgesetzt hatte, geschweige denn das Bier auch nur im allermindesten seine glanzhelle Beschaffenheit verloren hätte. Das Alter der in Rede stehenden beanstandeten Biere (sogenannte Anstichbiere) betrug 8 bis 10 Wochen, d. h. gerechnet von der Zeit des Einschlauchens bis zum Genuss. Die Analyse ergab:

	I	II	III	IV	V
Spec. Gew. des Bieres mit Alkohol	1,0232	1,0222	1,0248	1,0244	1,0260
Spec. Gew. des Bieres ohne Alkohol	1,0289	1,0279	1,0313	1,0310	1,0320
Scheinb. Extractgehalt (n. Balling)	5,800	5,500	6,195	6,097	6,488
Wirklicher Extractgehalt . . .	7,195	5,950	7,780	7,706	8,170
Stammwürze	13,207	13,200	14,61	14,641	15,42
Wirklicher Vergährungsgrad . .	45,521	47,34	46,74	47,36	47,01
Maltosegehalt in Proc.	3,225	2,93	2,92	3,22	2,923

Das Brauverfahren, welches zur Herstellung der Würzen diente, war das in Bayern allgemein gebräuchliche Dickmaischverfahren. Die Temperatur des Gährkellers schwankte in den einzelnen Brauereien zwischen 4 bis 5°. Die Dauer der Gährung betrug 9 Tage; an Zeug gab man 1 bis 1,2 Liter auf 1 Hektoliter Malz. Die Gährung verlief unter

1) Deutsch. Bierbr. 1888 S. 329.

Erscheinungen, wie sie nicht wünschenswerther sein konnten, beim Fassen zeigten sich die Biere grobgriesig; der Zeug war fest, die Decke dicht. Da der Lagerkeller eine Temperatur zwischen 0 bis 1° hatte, so wurden die Biere grün gefasst. Die Klärung des Bieres fand ohne Anwendung von Spähnen in sehr kurzer Zeit statt und wurde auf die Herbeiführung der Reife in der erforderlichen Zeit neben grünem Fassen durch 2maliges Käppelnlassen hingewirkt. Nach 14 bis 16tägiger Spunddauer zeigten sich die Biere überaus recent und beobachtete man beim Abfüllen, dass das Geläger sehr fest sich abgesetzt hatte. — Wenn nun für Biere derartige normale Verhältnisse vorliegen, so kann man den Brauer doch nicht, und zwar weil der Vergährungsgrad etwas weniger beträgt als 48 Proc., noch bestrafen und ihm den ferneren Verkauf derartigen Bieres untersagen wollen.

Einen Zeugmisch- und Aufziehapparat beschreibt J. Meier (*D. R. P. Nr. 45 513).

Asparagin. G. Holzner[1]) zeigt, dass die bisherigen Versuche über Entstehung und Bedeutung des Asparagins die nöthige Rücksichtnahme auf die Athmung, die Neubildung und das Wachsthum der Zellhaut vermissen lassen.

Das Langwerden der Würze durch Dematium pullulans beobachtete P. Lindner[2]). Dieser Schimmelpilz findet sich in der Luft auf Kühlschiffen und zeichnet sich durch rasche Verflüssigung der Gelatine aus. Beim Uebertragen einer solchen Colonie in sterilisirte gehopfte Würze fand eine ziemlich schnelle und kräftige Entwicklung des Organismus statt, und zwar waren es besonders die schon früher beobachteten, hefeähnlichen Zellengebilde, welche sich in der Flüssigkeit breit machten. Nach einigen Tagen zeigte sich die Cultur in der Weise verändert, dass sich an den Wandungen des Gefässes unterhalb der Flüssigkeit zahlreiche dicht neben einander gelegene schleimig-flockige Beläge zeigten, die ziemlich fest am Glase hafteten. Die Würze selbst, in dem Aussehen übrigens nur wenig verändert, zeigte eine stark fadenziehende Beschaffenheit. Dieselbe gab sich schon zu erkennen, wenn man mit dem Platindraht kleine Proben zur mikroskopischen Untersuchung zu entnehmen suchte: Der Oese des Drahtes folgte die zähe Würze in Gestalt eines langen dünnen Fadens, der erst bei einer Länge von ungefähr 15 bis 20 Centim. in der Mitte zerriss. Noch deutlicher zeigte sich diese eigenthümliche Beschaffenheit der Würze beim Ausgiessen aus dem Gefäss. Hier gelang es, Fäden von über 1 Meter Länge und von der Dicke eines Zwirnfadens zu erhalten. Die mikroskopische Untersuchung liess weiter nichts erkennen als vereinzelte Zellen von dem Aussehen einer länglichen Sprosshefeform. Hin und wieder kommen jedoch auch einige Zellen von etwas abweichenden Formverhältnissen vor. Nach 6tägiger Cultur begann an der Oberfläche der Würze, be-

---

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 479.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 290.

sonders an der Glaswandung, das Auftreten von langgestreckten Fäden, in denen die Bildung der eigenthümlich gefärbten Dauerzellen des Dematium erfolgte. Die anfänglich grünliche Farbe der Dauerzellen geht allmählich in Schmutziggrün und in Schwarz über. Aehnlich wie in gehopfter Bierwürze verhält sich das Dematium auch in Weissbierwürze und in Rohrzuckerlösung; in letzterer tritt die Zähflüssigkeit jedoch weniger deutlich hervor. Abgesehen von der Verschleimung der Würze bewirkt das Dematium einen weichen pappigen Geschmack, der auch dann noch nicht verschwunden war, nachdem eine solche Würze mit einer reinen Unterhefe vergohren war. Während der Gährung verschwand jedoch die Zähflüssigkeit fast ganz, in Folge der beständigen Zertheilung und Bewegung der Flüssigkeit durch die aufsteigenden Kohlensäurebläschen. Gleichzeitig war scheinbar auch das allmähliche Absterben der Dematiumzellen vor sich gegangen.

Die Klärung des Bieres auf dem Lagerfass wird nach H. Beckmann (D. R. P. Nr. 44011) mit Hilfe von Tüchern vorgenommen; dieselben werden entweder von vorn nach hinten abfallend oder wagerecht und mit in ihrer Mitte befindlichen Oeffnungen versehen in den Lagerfässern stufenweise angeordnet. Auf den Boden der Fässer werden Matten gelegt. (Reinlichkeit?)

Bierfilter werden beschrieben von A. Lübcke (*D. R. P. Nr. 41969), — F. Hamm (*D. R. P. Nr. 42482), — L. A. Enzinger (*D. R. P. Nr. 42894) und H. Stockheim (*D. R. P. Nr. 45166).

Nach Versuchen von E. Prior[1]) findet man in filtrirtem Bier wenig gute normale, dagegen viele, das Bier verschlechternde und trübende Hefezellen und Bacterien. Diese überwuchern bei der geringsten Temperaturerhöhung u. s. w. die wenigen guten Hefezellen und bewirken die schnellere Trübung des filtrirten Bieres. Daraus geht hervor, dass kranke Biere, welche wilde Hefen und Bacterien enthalten, durch Filtration eher verschlechtert als verbessert werden. Solche Biere, wenn denn filtrirt werden muss, müssen nach dem Filtriren mit gesunden Kräusen, welche einer normalen Gährung entstammen, versetzt werden, damit durch die Entwickelung der normalen Hefe eine Ueberwucherung der wilden Zellen, bezw. eine Entfernung derselben durch Niederschlagen stattfindet. Derartige Biere zu filtriren und zu versenden, ohne sie aufgekräust zu haben, ist sehr nachtheilig.

Bei der Bierfiltration beobachteten auch S. Rohn und H. Wichmann[2]) zuweilen eine Zunahme der Bacterien.

Zum Pasteurisiren des Bieres führt A. Ruppert (*D. R. P. Nr. 42506) ein Rohr durch das Fass, welches von heissem Wasser durchflossen wird.

Der Einfluss der Kellerluft auf Geruch, Farbe und Geschmack des Bieres ist nach K. Michel[3]) sehr bedeutend. Er

1) Deutscher Bierbrauer 1888 S. 49.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 994.
3) Schwäbisch. Bierbr. 1888 S. 623.

empfiehlt die Kellerwände mit Cement zu verputzen und dann mit Emaillefarbe zu versehen.

Die bekannte Zerstörung des Biergeschmacks durch das Sonnenlicht bestätigt W. Schultze[1]).

Der bittere, unangenehme Beigeschmack mancher Biere wird nach Ch. Grönlund[2]) durch Saccharomyces Pastorianus I verursacht. Er verwirft die offenen Kühlschiffe.

Die Verwendung von Reis in der Bierbrauerei ist nach Reinke[3]) vielfach bei Herstellung von hellen Exportbieren gebräuchlich. Auch erfreuen sich im Inlande die Reisbiere eines grossen Zuspruchs wegen des Schaumhaltens, des angenehmen Geschmacks, sowie starken Glanzes. Der Reis wird in feiner Griesform verarbeitet. — Die Maisbiere sind in Amerika wegen ihres zusagenden Geschmacks gut eingeführt. Zur Verwendung gelangt meist Pferdezahnmais, welcher geschält und entkeimt in Griesform gebracht und dann wie Reis verarbeitet wird. Zweckmässig unterscheidet man 4 Verfahren beim Sudverfahren (die Behandlung der Biere im Gähr- und Lager-Keller ist keine von den sonstigen Methoden abweichende). I. Man kocht wie gewöhnlich 2 Dickmaischen und 1 Lautermaische. Zur ersten Dickmaische bringt man den Gries (bis zu $^1/_5$ der Malzmenge) am besten unter Einstreuen bei 75° (60° R.) und lässt das Rührwerk flott laufen. Nach Hinzufügen der ganzen Masse oder eines Theiles derselben lässt man noch 20 Minuten bei 70° stehen und kocht dann auf. Bei grösseren Mengen von Gries verarbeitet man die letzte Hälfte mit der zweiten Dickmaische. Will man nicht den Gries einstreuen, so rührt man ihn im besonderen Gefässe mit $^1/_{30}$ Theil Malzschrot kalt an, erhitzt zum Kochen und brüht hiermit die Dickmaische auf 70° auf, lässt 20 Minuten verzuckern und erhitzt das Ganze zum Kochen. — II. Man bringt wie oben den Gries mit $^1/_{30}$ Malzschrot zum Kochen, brüht hiermit nach dem Einmaischen die ganze Maische auf 30° und verfährt wie gewöhnlich. — III. Man maischt Malz mit dem betreffenden Griese zusammen kalt ein und arbeitet wie gewöhnlich. Dieses Verfahren ist wenig zu empfehlen. — IV. Maischt man nach dem Infusionsverfahren (und das geschieht in Dampfmaischpfannen in Amerika), so rührt man den Gries mit $^1/_8$ Malzschrot kalt an, erhitzt zum Kochen und fügt die Masse zur Gesammtmaische, welche soweit erwärmt sein muss, dass nach dem Zufügen des Grieses 62° erreicht wurden. Alsdann bringt man die ganze Maische auf 81°, lässt dann 1 Stunde stehen und läutert ab.

Für die Herstellung von Spiritus aus Trub und Fassgeläger empfiehlt W. Gerdes (D. R. P. Nr. 43 346) die Abscheidung von Hopfenharz aus der Maische durch Abkühlen der auf 13 bis 15° gestiegenen Maische auf 5 bis 6° während der letzten 6stündlichen

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbr. 1888 S. 615.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 469.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 783.

Gährungsdauer und Entfernen der sich hierdurch bildenden Decke; dann die Abscheidung von verharztem Hopfenöl aus dem rectificirten, 85grädigen Destillat durch Versetzen desselben mit Wasser, Abkühlen auf 1° und nachfolgende Filtration des milchig trübe gewordenen Produktes.

Malzkeime hatten nach E. Wolff[1]) folgende Zusammensetzung:

Proteïn	Fett	Rohfaser	Stickstofffreie Extractstoffe	Asche	Wasser
27,25	1,87	—	—	6,21	—
27,61	1,77	13,17	40,11	5,88	11,46
22,75	1,97	16,16	47,53	6,38	5,26

Der Preis beträgt gewöhnlich 7,5 Mark bis 8,5 Mark für 100 Kilogrm. und ist bei der grossen Leichtverdaulichkeit des Futtermittels verhältnissmässig niedrig, vorausgesetzt freilich, dass die Waare rein und unverdorben ist.

Getrocknete Biertreber enthalten Proc.:

	Rohproteïn	Fett	Rohfaser	Stickstofffreie Extractstoffe	Asche	Wasser
	18,67	7,18	12,90	51,78	4,31	5,16
	18,93	7,30	19,06	44,00	4,43	6,28
	22,69	8,21	19,04	37,28	4,06	8,72
	20,43	6,94	18,61	40,87	4,87	8,28
	21,06	7,66	16,85	41,03	4,17	9,23
	20,87	7,40	16,83	40,70	4,29	9,91
Mittel	20,44	7,75	17,22	42,61	4,35	7,93

Die getrockneten Biertreber liefern ebenso wie die frischen ein schmackhaftes Futtermittel; sie sind reich an Proteïn und Fett, daher auch nährkräftig, jedoch etwas weniger leicht verdaulich als Reisfuttermehl und Kleien, wie schon durch den Rohfasergehalt angedeutet, sowie durch direkte Ausnutzungsversuche nachgewiesen ist.

Kwas, ein beliebtes russisches Nationalgetränk wird nach Dworsky[2]) in verschiedener Weise hergestellt. Für Getreide-

---

1) Württemberg. Wochenbl. f. Landw. 1888 Nr. 15.

2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauer 1888 S. 728. — Ein russisches Blatt schrieb kürzlich: „Es dürfte nicht uninteressant sein, zu erzählen, woraus dieser Moskauer Göttertrank gebraut wird. In letzter Zeit verbreitet sich der Gebrauch, an Arme anstatt Geldspenden Brot zu verabreichen. Diese Brotkrummen wandern durch zehn Hände, denn für diese augenscheinlich so werthlose Waare finden sich Käufer, Zwischenhändler und Wiederverkäufer im Ueberfluss. Nachdem die Brotreste alle möglichen Bettlerspelunken und Höhlen passirten, deren specifisches Aroma sie in sich aufnahmen, gelangen diese Krummen in die Kwasbrauereien, wo sie als Urelement des „bayrischen Kwas" dienen. — Von einer Reinigung des Geschirres oder der „Apparate" ist keine Idee — Zeit ist Geld. Es ist deshalb gar nicht zu verwundern, dass der Consument in den Kwasflaschen alle erdenklichen Verunreinigungen, wie Lappen, eiserne Nägel u. dgl. zu finden Gelegenheit hat, ganz abgesehen von Küchenschaben, Fliegen und anderen appetitlichen Sächelchen, die sich darin vorfinden. Das Gebräu wird nur schleunigst in Flaschen gefüllt, ohne dass ihm weiter Zeit gelassen wird, zu vergähren, dann wird dasselbe

kwas wird Roggenmehl, Malz, Weizen- und Buchweizenmehl mit warmem Wasser zu einem dicken Teig angerührt und tüchtig durchgeknetet. Indessen wird Wasser zum Kochen gebracht, und der Teig unter fortwährendem Rühren so lange überbrüht, bis er „glatt" wird, die Folge der Einwirkung der Diastase auf die Stärke. Nun wird der Teig in entsprechend grosse Gefässe gethan und in einen gut ausgeheizten Backofen gebracht, welcher zwar ausgefegt wurde, die glühende Kohle aber zurückblieb, welche man um die Gefässe herum legt. Der Ofen wird verschlossen und die Fugen mit Lehm verschmiert. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Ofen wieder geöffnet, die Gefässe heraus geholt, die Brote in denselben mit warmem Wasser übergossen und 2 Stunden stehen gelassen, damit die Rinde aufweiche. Hierauf bringt man die ganze Masse in einen Bottich, zerrührt selbe mit heissem, später mit kaltem Wasser, legt zum Schlusse etwas Eis zu und lässt das Ganze abstehen. Unterdessen bereitet man sich einen Sauerteig, indem man von der oben abgestandenen Flüssigkeit etwas abschöpft, zu derselben Weizen- und Buchenweizenmehl zugibt, durchmengt und mit Hefe ansetzt. Dieses Gemisch wird bedeckt an einem warmen Orte zum „Aufgehen" stehen gelassen. Ist die Flüssigkeit abgestanden, so wird sie auf Fässer abgezogen und der Sauerteig und ein Absud von Krauseminz zugegeben. Der Kwas kann nach Wunsch noch mit kaltem Wasser verdünnt werden, dann schlägt man die Fässer zu und bringt sie an einen kühlen Ort. Nach 2 Tagen ist der so bereitete Kwas geniessbar. — Eine zweite, nicht minder beliebte Sorte ist der Citronenkwas. Citronenscheiben (aus welchen die Körner entfernt wurden), Rosinen und Syrup werden mit Wasser überbrüht, nach dem Auskühlen mit einem Gemisch von Hefe und Weizenmehl versetzt, und mit kaltem Wasser entsprechend verdünnt. Sobald Citronen und Rosinen sich erheben und eine Decke auf der Oberfläche entsteht, wird mit einem Schaumlöffel Alles abgehoben, der Kwas abgeseiht und auf Flaschen gezogen, in welche man zuvor 1 bis 2 Rosinen gelegt hatte. Die Flaschen werden gekorkt auf Eis gebracht und nach 5 bis 6 Tagen ist der Kwas trinkbar.

Untersuchungsverfahren. Bei der Untersuchung von Brauwasser ist nach E. Ch. Hansen[1]) das Koch'sche Plattenverfahren nicht maassgebend, vielmehr ist zu berücksichtigen, wie sich das Wasser zu Würze und Bier verhält. Kleine Glaskolben wurden mit je 10 Kubikcentim. Würze oder Bier halb gefüllt, sterilisirt, dann mit

---

einfach — um ihm das nöthige Mousseux zu geben — mit Potasche versetzt. — Erquickt Euch nun, Ihr Herrschaften und — bezahlt!

Zur Herstellung des Frucht- oder Beerenkwas liefern die Quintessenz die Fabriken zur „Herstellung künstlicher Mineralwässer". — Die Kwaserzeuger kaufen nämlich die ausgepressten Beeren und Fruchtreste dieser Fabriken, welche auf Karren geladen werden, auf welchen vor Kurzem erst Sand, Schutt und Dünger verführt worden war.

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 1.

einem Tropfen des Wassers versetzt. Gleichzeitig wurde dasselbe Wasser nach dem Koch'schen Verfahren untersucht. Es ergab sich, dass von den durch letzteres Verfahren gefundenen Keimen sich kaum 1 Proc. in Würze oder Bier entwickeln, somit für die Brauerei wohl nicht in Betracht kommen. — Es ist ein häufiges Verfahren, die entwässerte Hefe mit kaltem Wasser in den Wannen bedeckt stehen zu lassen. In einigen Brauereien gibt man Eisstücke direkt in die Hefemasse hinein, in anderen ist man vorsichtiger und bringt das Eis in dem Deckel der Wanne an; unter allen Umständen sorgt man folglich dafür, eine niedrige Temperatur herzustellen. Falls dies nicht geschähe, würden wahrscheinlicherweise auch die meisten Arten der Wasserbacterien einen günstigen Nährboden finden. In Alt-Karlsberg steht die Hefe unter den genannten Verhältnissen gewöhnlich nur 12 bis 24 Stunden, selten 48 Stunden. Wenn sie in die Wanne mit dem kalten Wasser kommt, hat die ganze Masse 10°, aber nachdem der Deckel mit dem Eise angebracht ist, sinkt die Temperatur binnen einigen wenigen Stunden bis 6°. Hansen hat mehrmals diese Hefe untersucht, aber niemals fand er, wenn hinlänglich für die Eisabkühlung gesorgt war, dass die Bacterien darin sich in bemerkbarer Weise vermehrt hätten. Und sobald die Hefe in die Würze geführt wird, stellt sich die Wirksamkeit der meisten Bacterien des Wassers vollständig ein. Was man in den Hefewannen besonders zu fürchten hat, ist auch nicht so sehr die Vermehrung dieser als die der Würzebacterien, welche die Hefe selbst von dem Gährbottich mit sich bringt. — Es ist auch nicht speciell Rücksicht auf die Mälzerei genommen und zwar deshalb, weil er der Meinung ist, dass es überflüssig sein dürfte. Die Gerstenkörner haben nämlich schon an ihrer Oberfläche einen Reichthum von Bacterien und anderen Mikroorganismen, ehe sie in Berührung mit dem Weichwasser kommen, ein Mehr oder Weniger, wie gewöhnliches Wasser es mit sich bringen kann, wird daher in diesem Falle schwerlich Bedeutung haben können. Hauptsächlich sind es ja auch die Schimmelpilze, die in der Mälzerei gefürchtet sind, und sie werden sich auch in den Bier- und Würzekolben entwickeln, falls sie sich im Wasser befinden. Uebrigens weisen Erfahrungen darauf hin, dass sie gewöhnlich eben so selten im Wasser wie häufig im Staube der Luft sind. Sollte aber auch die Frage des Weichwassers experimentell erörtert werden, so müsste man ein besonderes auf den sich abspielenden Keimprocess Rücksicht nehmendes Verfahren arbeiten.

Sarcina soll nach A. Schnell[1]) durch das Brauwasser in den Betrieb kommen.

Luftuntersuchungen in Bierbrauereien wurden von P. Lindner[2]) ausgeführt (J. 1887. 1035). Er fand z. B. im Mai in und bei einer Brauerei in dem eine Stunde lang aufgestellten Glascylinder:

1) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 610.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1888 S. 878.

Kühlschiff: 6 Pedioc., 2 Torula, 2 Bacterien, 10 Schimmelpilze (Aspergillus, Penicill.).
Gährkeller: fast ausschliesslich Torula, 2 Penicill.
Lagerkeller: viel Torula, auch Pediococcus, gelbe Packet-Sarcina, Bact. Megatherium, 12 Schimmelpilze (Asperg., Penicill., Mucor).
Pferdestall: zahllose Kolonien, darunter viel Pediococcen, 11 Schimmelpilze (Asperg., Penicill., Mucor).
Taubenschlag: 10 bis 20000 Kolonien, Pediococcen sehr zahlreich, verhältnissmässig wenig Schimmelpilze.
Chaussee: 80 Kolonien, Pedioc. und Torula fast zu gleichen Theilen, 20 Schimmelpilze.
Garten (unweit der Chaussee): 40 Kolonien, Pedioc. und Torula fast zu gleichen Theilen, 10 Schimmelpilze.
Hof (vorher mit Wasser besprengt): 1 Pedioc., 3 Torula, 1 Bacterie, 5 Schimmelpilze.

Zur Luftuntersuchung saugt E. Ch. Hansen[1]) eine bestimmte Luftmenge durch die sterilisirte Würze.

Die Verwendbarkeit des Polarisationsapparates in der Brauerei bespricht J. Heron[2]).

Die Berechnung der Attenuation bespricht eingehend Holzner[3]). Mit dem Ausdrucke Vergährungsgrad bezeichnet man das Verhältniss des Gewichtes des vergohrenen Extractes zum Extractgehalte der angestellten Würze. Hatte z. B. die Würze 14 Proc. B. und es enthält nach der Hauptgährung das Bier noch 8 Proc. Extract, so sind 6 Proc. also 6 : 14 der gesammten Würze vergohren. 6 : 14 oder 0,4286 heisst der Vergährungsgrad. Der grösseren Deutlichkeit halber wird aber gewöhnlich angegeben, wie viele Gewichtstheile Extract von 100 durch Gährung verschwunden sind. Hierzu dient die Gleichung

$$14:6 = 100:V_1 \text{ und } V_1 = 42{,}86.$$

Die Anzeige vor der Destillation ist zu klein und wird daher der scheinbare Extractrest genannt. Wird aber aus einer gewogenen Menge der gegohrenen Flüssigkeit der Alkohol durch Kochen abgedampft und hierauf das ursprüngliche Gewicht des der Destillation unterworfenen Bieres durch Zugabe von destillirtem Wasser wieder hergestellt, so gibt eine neue Extractbestimmung den wirklichen Extractrest an. Entsprechend dem scheinbaren und wirklichen Extractreste heisst auch der Vergährungsgrad scheinbar oder wirklich. Bezeichnet e den procentischen Extractgehalt der angestellten, η den scheinbaren Extractrest der gegohrenen Würze und ε den wirklichen Extractrest, ferner V den scheinbaren und V_1 den wirklichen Vergährungsgrad, so ist

$$e:(e-\eta) = 100:V \text{ folglich } V = \frac{100(e-\eta)}{e}$$

$$e:(e-\varepsilon) = 100:V_1 \text{ folglich } V_1 = \frac{100\,(e-\varepsilon)}{e}.$$

1) Prager Brauer- u. Hopfenztg. 1888 S. 223.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 259; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 474.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 138 u. 199.

Hieraus ergibt sich, wie Holzner schon 1877 erörtert hat,

$$V : V_1 = (e - \eta) : (e - \varepsilon).$$

Den Quotienten $(e - \eta) : (e - \varepsilon)$ hat Balling Attenuationsquotienten genannt und mit q bezeichnet. Reischauer hat gezeigt, dass nach Balling $q = 1{,}220 + 0{,}001\, e$ ist. Es ist somit

$$V : V_1 = q \text{ oder } V = q\, V_1 \text{ oder } V_1 = V : q.$$

Die Gleichung $(e - \eta) : (e - \varepsilon) = q$ dient zur Angabe der Beziehung zwischen dem scheinbaren und wirklichen Vergährungsgrad, zur Berechnung des Extractgehaltes der ursprünglichen Würze, wenn ε und η bekannt sind und zur Berechnung des wirklichen Extractrestes, wenn ε und η bekannt sind. — Um den scheinbaren und wirklichen Vergährungsgrad zu bestimmen, hat Ad. Sammereyer, Brautechniker in München, Steinheilstrasse 7/II, eine sehr bequeme und hinreichend genaue graphische Tabelle gemacht.

Ueber die optisch-aräometrische Bieranalyse macht H. Schwarz[1]) weitere Angaben (J. 1887. 1045).

Veränderungen des Bieres in Flaschen. A. Hilger[2]) zeigt, dass Biere von normaler Beschaffenheit, welche vorsichtig gefüllt und aufbewahrt wurden, längere Zeit unverändert bleiben oder nur geringe Veränderungen, besonders in der Acidität zeigen.

Fuselöl im Bier fand W. Hamlet[3]).

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Bier verwendet Sidersky[4]) das spec. Gew. des Bieres vor und nach dem Verkochen des Alkoholes.

Schwefligsäure wurde von L. Rösler[5]) in vielen Bieren nachgewiesen; von 26 untersuchten Bierproben waren nur zwei ganz frei davon, diese enthielten aber Salicylsäure. Dabei ergab sich der geringste Gehalt mit 0,824 Milligrm. freier Schwefligsäure im Liter in einem Abzugbier aus der Brauerei in Klein-Schwechat, welches von einem Bierverkäufer in Klosterneuburg auf Flaschen abgezogen worden war und so verkauft wurde, während ein Lagerbier derselben Brauerei 2,75 und ein Exportlagerbier ebendieser sogar 6,04 Milligrm. Schwefligsäure im Liter enthielt, ein Gehalt, der unter den österreichischen und deutschen Bieren nur noch vom Wittingauer Lagerbier mit 6,32 Milligrm. im Liter übertroffen wurde. Den höchsten Gehalt an freier Schwefligsäure zeigte ein in einer Wiener Delicatessenhandlung gekauftes sogenanntes indisches Weissbier mit der Bezeichnung „Allsopp's India Pale Ale von der Exportkellerei T. P. Griffins u. Comp. in London“ mit nicht weniger als 20,44 Milligrm. im Liter. Dieser hohe Gehalt an freier Schwefligsäure in diesem Biere, welches nicht selten Kranken und Reconvalescenten von Aerzten verordnet wird, muss umsomehr auffallen, als man unter Ale

1) Dingl. 266 S. 266.
2) Archiv f. Hygiene 1888 S. 445.
3) Chemic. News 58 S. 83.
4) Monit. scient. 1888 S. 953.
5) Mittheil. der Versuchsst. Klosterneuburg 1888 S. 27.

in der Regel ein Bier versteht, welches ohne Hopfen bereitet werden soll. Es konnte demnach die vorhandene freie Schwefligsäure nicht von dem zur Bereitung des Bieres verwendeten geschwefelten Hopfen herrühren, sondern musste auf andere Weise, sei es durch Reinigen der Gefässe mittels Calciumdisulfit, sei es durch direktes Schwefeln, in das Bier gelangt sein. Wahrscheinlich ist letzteres ausgeführt worden, um die lichte Farbe des Bieres zu erzielen, dasselbe besitzt auch nicht weniger als 1,55 Grm. Kaliumsulfat im Liter, während von allen übrigen 25 Bierproben das Maximum mit 0,327 Grm. Kaliumsulfat im Liter von einem Döblinger Abzugbiere erreicht wird. Diesem Biere zunächst steht das Wittingauer Lagerbier mit einem Gehalt von 6,32 Milligrm. freier Schwefligsäure im Liter. Selbst das Johann Hoff'sche sogen. Malzextract-Gesundheitsbier, sowie das ebenfalls von vielen Aerzten empfohlene diätetische Malzbier von B. Strassnicky in Wien enthalten beide noch 3,9 Milligrm. freie Schwefligsäure im Liter, welch ersteres, nebenbei bemerkt, auch nicht weniger als 68,5 Grm. Glycerin im Liter enthält, während von den übrigen 25 Bierproben, unter welchen sich noch verschiedene andere diätetische Malzextractbiere befinden, 3 Grm. Glycerin im Liter nicht überschritten wird, was im Maximum ein Verhältniss von 9 Grm. Glycerin auf 100 Th. Alkohol ergibt, während bei dem Hoff'schen Malzextract-Gesundheitsbiere auf 100 Th. Alkohol nicht weniger als 211,6 Th. Glycerin sich ergeben.

Zur Bestimmung der Salicylsäure im Bier schüttelt M. Ripper[1]) dasselbe mit einem Gemisch aus Aether und Petroläther. Hierauf lässt man die untere wässerige Schicht durch den Glashahn mit der Vorsicht ab, dass keine Aethertropfen mitgerissen werden und trachtet so viel als eben möglich von den an Wandungen haftenden Bier- und Weintropfen durch Umschwenken zum Absetzen zu bringen, um so eine möglichst vollkommene Trennung der beiden Flüssigkeiten zu erlangen. Diese Aetherschicht wäscht man dann mit 50 Kubikcentim. Wasser, welches mit Aether gesättigt ist, wodurch die Essigsäure fast vollkommen dem Aether-Petroläther entzogen wird. Man lässt wie das erste Mal die wässerige Schicht ab, filtrirt den Aether-Petroläther durch ein mit Aether angefeuchtetes Filter in einen etwa 200 Kubikcentim. fassenden Kolben, indem man dabei die Flüssigkeit durch den Hals des Scheidetrichters ausgiesst, spült Scheidetrichter, Stöpsel und Filter einigemale nach und destillirt den Aether-Petroläther auf ungefähr 10 Kubikcentim. ab. Nach dem Abkühlen fügt man 25 bis 30 Kubikcentim. Wasser hinzu, versetzt mit Phenolphtaleïn und titrirt mit $^1/_{10}$-Normallauge, was unter kräftigem Schütteln zu geschehen hat, wobei man natürlich das Kölbchen mit einem gut passenden Pfropfen versieht. Da jeder Aether geringe Säuremengen enthält, so bestimmt man den Verbrauch an Lauge in

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 348.

100 Kubikcentim. des Aether-Petroläthergemisches für sich und zieht diese Menge vom Gesammtverbrauch ab.

Zum Nachweis von Saccharin im Bier dampft H. Allen[1]) die Probe auf 1/3 ihres Volums ein, versetzt mit etwas Phosphorsäure, falls noch keine saure Reaction vorhanden sein sollte und zieht darauf durch Schütteln mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen mehr oder weniger bitter schmeckenden Rückstand, welcher mit Alkali unter Zusatz von etwas Nitrat geglüht wird. Enthielt die Probe Saccharin, so findet sich in der wässerigen Lösung der Schmelze Alkalisulfat, welches in bekannter Weise mit Chlorbaryum bestimmt werden kann. Das Gewicht des Baryumsulfats mit 0,785 multiplicirt ergibt das Gewicht der entsprechenden Menge Saccharin. Fällt man das Bier zunächst mit Bleilösung, filtrirt den entstehenden Niederschlag und behandelt das Filtrat in der angegebenen Weise (ohne den Ueberschuss der Bleilösung zu entfernen), so erhält man nach dem Entfernen des Aethers einen viel weniger verunreinigten Rückstand. Ausser Saccharin sollen im Bier keine schwefelhaltigen organischen Stoffe vorkommen, welche in Aether löslich sind. (Vgl. S. 654.)

Zum Nachweis von Saccharin neutralisirt Bruylants[2]) 1 Liter Bier mit Soda, verdunstet zum Syrup, zieht diesen mit Alkohol aus, verdunstet, löst in Wasser, versetzt mit Phosphorsäure und schüttelt mit Aether aus; Saccharin bleibt beim Verdunsten zurück.

Münchener und Berliner Weissbier untersuchte E. Wein[3]):

Biersorten	Spec. Gew. des entkohlensäuerten Bieres	Wasser	Alkohol	Extract	Stammwürze	Vergährungsgrad
		Procente				
Berliner Weissbier . . .	1,0118	92,97	2,82	4,21	9,65	56,3
Münchener Weissbier						
1.	1,0162	90,52	3,75	5,73	12,95	55,7
2.	1,0159	90,81	3,57	5,62	12,49	55,0
3.	1,0140	91,11	3,72	5,17	12,34	58,1
Münchener Weissbierbock						
1.	1,0277	86,55	4,49	8,96	17,62	49,1
2.	1,0208	89,15	3,89	6,96	14,45	51,9

1) Analyst 1888 S. 105.
2) Journ. de pharm. et de chim. 18 S. 295.
3) Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. 1888.

Biersorten	Auf 100 Kubikcentim. Bier verbr. Alkali Kubikcm.	In 100 Kubikcentim. Bier Milchsäure in Grm.	Zucker	Dextrin	Summe der Kohlehydrate	Asche	Stickstoff	Eiweissstoffe
			Procente					
Berliner Weissbier . . .	2,6	0,234	0,92	2,10	3,02	0,124	0,051	0,32
Münchener Weissbier								
1.	1,65	0,149	2,04	2,13	4,17	0,143	0,056	0,35
2.	1,90	0,171	1,53	2,64	4,17	0,112	0,061	0,38
3.	1,75	0,158	1,36	2,23	3,59	0,108	0,048	0,30
Münchener Weissbierbock								
1.	2,00	0,180	3,65	3,48	7,13	0,228	0,094	0,59
2.	2,05	0,185	2,33	2,97	5,30	0,133	0,073	0,46

Statistik.

Die Herstellungskosten für Bier in München bespricht Holzner[1]). Darnach ergaben sich für 1 Hektoliter Malz:

	Hofbrauhaus	Aktienbrauereien
Gehalte, Löhne u. dgl. . . .	3,89 Mark	3,19 Mark
Fuhrwerk	0,50	0,85
Malz, Gerste und Hopfen . .	15,92	14,75
Brennmaterialien	1,84	1,98
Schäfflerei	0,57	1,07
Eis	1,00	0,98
Bauausgaben und Reparaturen	1,74	1,02
Sonstige Betriebsausgaben . .	3,50	1,68
Steuern	0,23	0,39
Aufschlag	7,95	7,95
Summe	37,14	33,86

Zu den Herstellungskosten gehören auch die Abschreibungen. Da aber dieselben nur auf unzuverlässigen Schätzungen beruhen, so werden sie nicht angeführt. Zu bemerken ist noch, dass für das kgl. Hofbrauhaus eine Gewerbesteuer an den Staat nicht entrichtet wird. Dieselbe würde 0,22 Mark für 1 Hektol. Malz ausmachen. — Die Einnahmen für 1 Hektol. Malz ohne Steuerrückvergütung ergaben:

52,69 Mark aus den Hauptprodukten
1,73 Mark aus den Nebenprodukten
Summe 54,42 Mark

Die durchschnittlichen Einnahmen der übrigen Münchener Brauereien betragen im Ganzen ungefähr 39,40 Mark.

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1888 S. 510.

Biererzeugung in den deutschen Bundesstaaten des Zollgebietes.

Kalender- bez. Etatsjahre	Mengen des erzeugten Bieres					
	Verwaltungs-Bezirke					Zusammen
	Brausteuer-gebiet	Bayern [1] [2]	Württemberg [1]	Baden [1]	Elsass-Lothringen	
	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.
1872	16 102 179	10 905 836	4 197 274	926 957	812 454	32 944 700
1873	19 654 903	11 256 208	3 995 056	1 094 634	987 752	36 988 553
1874	20 494 914	12 079 760	3 596 144	1 133 865	889 191	38 193 874
1875	21 358 228	12 084 910	3 662 418	1 066 661	763 313	38 935 530
1876	20 873 379	12 347 153	3 879 006	1 050 841	706 694	38 857 073
1877/78	20 360 491	12 205 377	3 801 519	1 098 500	803 136	38 269 023
1878/79	20 371 925	12 122 483	3 067 305	1 085 020	787 905	37 434 638
1879/80	19 984 613	12 152 532	3 172 634	1 085 655	788 542	37 183 976
1880/81	21 136 031	11 826 764	3 396 292	1 155 450	982 659	38 497 196
1881/82	21 315 982	12 341 574	3 247 711	1 188 843	941 363	39 035 473
1882/83	22 113 180	12 112 567	3 041 857	1 167 213	815 631	39 250 448
1883/84	23 391 919	12 265 412	3 083 823	1 220 728	823 326	40 785 208
1884/85	24 613 427	12 608 528	3 027 587	1 235 815	801 717	42 287 074
1885/86	24 290 689	12 665 665	2 878 754	1 244 485	690 718	41 770 311
1886/87	26 565 546	13 096 237	3 305 665	1 301 545	719 207	44 988 200

1) Die Angaben für Bayern beziehen sich auf die Kalenderjahre 1872 bis 86, für Württemberg auf die württembergischen Etatsjahre 1. Juli 1872/73 bis 30. Juni 1877/1878, 1. Juli 1878 bis 31. März 1879, demnächst auf die Reichs-Etatsjahre; Baden zählt die Steuerjahre vom 1. December bis 30. November.

2) In den Zahlen für Bayern ist die Pfalz, wo der Malzaufschlag erst mit dem 1. Juli 1878 eingeführt wurde, für 1872 bis 1877 und das erste Halbjahr 1878 nicht mit einbegriffen.

Die Steuer betrug im J. 1886/87 für das Reichssteuergebiet 23 998 800 Mark, für Bayern 30 674 900 Mark. Das gewaltige Anwachsen der Bierbrauereien des Brausteuergebietes (Norddeutschland) ist beachtenswerth. Die Einfuhr von Bier nach Deutschland betrug im J. 1886/87 185 164 Hektoliter, die Ausfuhr 1 070 993 Hektoliter. Der Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung etwa 95 Liter.

Verbrauch steuerpflichtiger Stoffe zur Bierbereitung im Brausteuergebiet.

Kalender- bez. Etats-jahre	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen						Gesammt-Bier-Gewinnung	Unter 100 Hektol. der erzeugten Biermenge waren		Zu 1 Hektol. Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
	Getreide		Malzsurrogate								
	im Ganzen	Hierunter geschrotenes Gerstenmalz	im Ganzen	Hierunter Reis	Hierunter Zucker aller Art	Hierunter Syrup aller Art		ober-gähriges Bier	unter-gähriges Bier	Getreide und Reis	Malz-surrogate
	Hektokil.	Hektokil.	Hektokil.	Hektokil.	Hektokil.	Hektokil.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Kilogrm.	Kilogrm.
1873	4 070 964	3 930 077	31 478	9 130	16 320	4458	19 654 903	43	57	20,76	0,11
1874	4 210 508	4 062 628	43 819	11 253	26 852	3823	20 494 914	40	60	20,60	0,16
1875	4 371 894	4 217 122	34 390	7 470	21 901	2633	21 358 228	40	60	20,50	0,13
1876	4 238 864	4 079 426	33 133	7 823	20 195	2438	20 873 379	41	59	20,35	0,12
1877/78	4 157 193	4 006 208	25 946	5 498	15 763	2258	20 360 491	40	60	20,45	0,10
1878/79	4 156 896	4 006 421	21 702	3 035	13 928	2113	20 371 925	39	61	20,42	0,09
1879/80	4 074 484	3 928 764	18 168	2 678	11 393	1757	19 984 613	40	60	20,40	0,08
1880/81	4 307 944	4 154 597	21 387	3 037	13 795	1669	21 136 031	38	62	20,40	0,09
1881/82	4 300 995	4 156 045	22 823	3 080	14 972	1695	21 315 982	37	63	20,19	0,09
1882/83	4 469 280	4 328 286	22 611	3 755	13 591	1598	22 113 180	36	64	20,23	0,09
1883/84	4 725 731	4 578 015	24 659	4 924	14 136	1584	23 391 919	35	65	20,22	0,08
1884/85	4 932 808	4 794 675	28 429	6 224	15 554	1951	24 613 427	34	66	20,07	0,09
1885/86	4 875 006	4 733 616	30 450	6 547	16 175	2319	24 290 689	33	67	20,09	0,10
1886/87	5 329 643	5 173 669	36 350	6 803	21 195	2613	26 565 546	33	67	20,09	0,11

Der Verbrauch von Malzersatzstoffen ist sonach verhältnissmässig sehr gering.

In Grossbritannien wurde Bier erzeugt (Barrels von je 163,57 Liter):

	1887	1886	1885
England und Wales	24 595 090	24 170 701	24 154 744
Schottland . . .	1 369 628	1 290 959	1 247 364
Irland	2 275 177	2 181 328	2 202 305
zusammen	28 239 895	27 642 988	27 604 413

Hiervon waren für die Ausfuhr bestimmt in:

	1887	1886	1885
England und Wales	307 189	323 922	328 056
Schottland . . .	184 720	162 075	152 212
Irland	21 869	22 877	22 907
zusammen	513 778	508 874	503 175

In Italien wurde Bier erzeugt:

1880	116 216 Hektol.	1884	130 270 Hektol.
1881	127 364 „	1885	163 188 „
1882	131 254 „	1886	164 451 „
1883	121 954 „	1887	147 960 „

im ersten Halbjahr 1888 123 909 Hektol.

D. *Spiritus.*

Der Apparat zur Verzuckerung von Getreide von J. E. Prenez (*D. R. P. Nr. 44 333) ist mit Vorrichtung zum Kreisen der Flüssigkeit versehen.

Um durch Verzuckerung von Stärke mit Mineralsäure hergestellte Maische gährungsfähig zu machen, wird dieselbe nach E. Bauer, K. Kruis und R. Jahn (D. R. P. Nr. 43 689) mit soviel Kalk oder Soda versetzt, dass sie schwach alkalisch reagirt. Versuche haben ergeben, dass die vortheilhafteste Alkalinität 2 Vol.-Proc. Normallauge entspricht. Wurden also z. B. zur Verzuckerung 10 Liter Salzsäure von 20° B. (11,5 Kilogrm.) verwendet, so sind zur Neutralisation der Säure 4 Kilogrm. trockenen gelöschten Kalkes erforderlich, und um die gewünschte Alkalinität der Maische zu erzielen, setzt man ausserdem auf 1 Hektoliter Maische 100 Grm. von dem Kalke zu. Kohlensaures Natron wird in jenen Fällen verwendet, wo man die Schlempe als Futter benutzen und aus diesem Grunde die Bildung von Chlornatrium veranlassen will. Zur praktischen Ausführung des Verfahrens werden die zur Alkalinisirung der Maische erforderlichen Stoffe in der Form eines Breies oder einer Lösung in das Gefäss eingebracht, in welches die Maische aus dem Dämpfer ausgeblasen werden soll. Man trennt nun die Würze mittels einer Filterpresse von den Trebern und dem gebildeten Niederschlage und setzt dabei das Aussüsswasser dem zum Dämpfen weiterer Mengen von stärkemehlhaltigem Material verwendeten Wasser zu. Die erhaltenen Treberkuchen können als Viehfutter verwendet oder behufs ihrer Aufbewahrung bei niedriger Temperatur getrocknet werden. Der gewonnenen klaren Würze setzt man 0,3 Vol.-Proc. Salzsäure zu, und kann sie, nachdem sie abgekühlt, sofort mit Hefe ansetzen.

Bei dem Maischekühler von C. Pieper (D. R. P. Nr. 43822) sind die Kühlrohre mit Rippen versehen.

Die Produkte der alkoholischen Gährung mit Berücksichtigung der Glycerinbildung untersuchten O. Thylmann und A. Hilger[1]). (Vgl. S. 974.)

Glyceringehalt der Branntweinschlempe. H. v. Törring[2]) stellt die Literatur über Glycerin zusammen und bespricht dann die Bestimmung des Glycerins in Branntweinschlempe. 30 Kubikcentim. Schlempefiltrat werden in einer Schale auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 Kubikcentim. eingedampft, 15 Grm. gebrannter Gyps hinzugefügt, die zu erhärten beginnende Masse gut verrieben und das erhaltene Pulver im Heberextractionsapparate (also heiss) 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Die alkoholische Lösung wird unter Zusatz von 10 bis 20 Kubikcentim. Wasser (letzteres um eine Glycerinverflüchtigung sicher zu verhindern) bis zur völligen Verjagung des Alkohols erhitzt und die erhaltene, nun wässerige, Glycerin u. dgl. enthaltende Lösung der Destillation unterworfen. Die Destillationsvorrichtung besteht aus einer vor der Lampe geblasenen, etwa 100 Kubikcentim. fassenden Retorte mit Tubulus, welche in einem passenden kleinen Luftbade von Eisenblech ruht. Der Retortenhals ist mittels Kautschukpfropfens mit dem erweiterten Rohrstück eines kleinen Liebig'schen Kühlers verbunden (äusseres Wasserrohr etwa 16 Centim. lang); das nach abwärts gebogene andere Endstück des Kühlrohrs ist mittels Kautschukstöpsels mit einem als Vorlage dienenden starkwandigen Erlenmeyer'schen Kölbchen verbunden, welches andererseits durch ein Knierohr mit der Wasserluftpumpe in Verbindung steht; zwischen beiden ist ein Quecksilbermanometer eingeschaltet. Die Wasserluftpumpe muss die Luftverdünnung bis auf die Tension des Wasserdampfes herstellen können. — Nachdem die wässerige Rohglycerinlösung durch den Tubulus in die Retorte gefüllt wurde, wird der Tubulus mittels eines weichen Korkes verschlossen, in dessen Bohrung ein mit Vaselin eingefettetes zugespitztes Glasstäbchen steckt. Nachdem das Luftbad angeheizt wurde, destillirt man bei 150 bis 170° ohne Anwendung der Luftleere, bis alles Wasser in die Vorlage übergegangen ist. Sobald dies geschehen, stellt man die Verbindung mit der Wasserluftpumpe her und steigert die Temperatur im Luftbade auf 190 bis 210°. In der Regel ist alles Glycerin innerhalb einer Stunde überdestillirt. Nach beendigter Destillation wird die Heizflamme abgelöscht, das Luftbad durch Abnehmen des Deckels zu rascherer Abkühlung gebracht und das Vacuum durch Lösen der Verbindung mit der Wasserluftpumpe aufgehoben. Um die in dem Retortenhalse und Kühlrohre befindlichen Glycerinreste unter Anwendung einer möglichst geringen Spülwassermenge in die Vorlage zu bringen, zieht man das Glasstäbchen aus der Bohrung des Korkes, steckt in diese die Spitze

1) Archiv f. Hygiene 1888 S. 450; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 111.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 36 S. 29.

einer Pipette, lässt 3 bis 4 Kubikcentim. Wasser in die Retorte einfliessen, verschliesst und destillirt ohne Anwendung des Vacuums und nach Ablassen des Kühlwassers bei 150 bis 170° weiter. Durch diese so bewirkte unvollkommenere und langsamere Verflüssigung wird ein besseres Auswaschen des Kühlrohres erzielt. — Das schwach gelblich gefärbte etwa 10 bis 15 Kubikcentim. betragende Destillat wird in dem Vorlagekolben selbst nach Diez weiter behandelt, d. h. die nicht mehr als 0,2 Grm. Glycerin enthaltende 0,5 bis 1proc. Glycerinlösung mit 5 Kubikcentim. Benzoylchlorid und 35 Kubikcentim. 10proc. Natronlauge unter wiederholter Abkühlung längere Zeit kräftig geschüttelt, bis das ausgeschiedene Glycerinbenzoat fest geworden ist. Um die angegebenen Concentrationsverhältnisse einhalten zu können, wird der Vorlagekolben tarirt und das Destillat gewogen, bez. durch Verdampfen auf dem Wasserbade oder durch Wasserzugabe die Flüssigkeitsmenge geregelt. Während sich, wenn nach den gewöhnlichen Abscheidungsverfahren verfahren würde, aus der erhaltenen Glycerinlösung nur eine schleimige Masse abschied, erfolgte die Esterbildung in den Destillaten in normaler Weise, meistens aber etwas später, als bei wässerigen Lösungen von reinem Glycerin. Die hartgewordene Masse wurde schliesslich nach dem Zerreiben in der alkalischen Flüssigkeit auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und 2 bis 3 Stunden lang bei 100° getrocknet. Zur Berechnung des Glycerin aus dem Estergemenge fand die Diez'sche Verhältnisszahl Verwendung: 0,385 Benzoat = 0,1 Glycerin. Es wurden so folgende Resultate erhalten.

Art des eingemischten Materials	Concentration der Maische Grad	Ausbeute von 1 Hektol. Maischraum Liter absoluten Alkohol	Im Liter Schlempe Trockensubstanz Grm.	Glycerin in 100 Kubikcentim. Filtrat Grm.	Glycerin im Liter Schlempe Grm.
Kartoffeln . . .	22	9,2	42,04	0,162	1,550
Mais	19,5	—	71,223	0,253	2,350
Kartoffeln . . .	20	10,1	76,52	0,324	2,999
Kartoffeln . . .	19,5	10,1	92,035	0,316	2,869
Mais	—	—	77,316	0,215	1,993
Kartoffeln und Mais	22	9,8	85,903	0,293	2,673
Mais	21	9,6	81,203	0,244	2,238

Das Glycerin ist ein in der Schlempe gelöster, demnach leicht resorbirbarer und absolut verdaulicher Nährstoff, der, wie Arnschink gezeigt hat, in den Geweben leicht verbrennt und das Fett vor Verbrennung schützt; es hat in letzterer Beziehung einen höheren Werth als die Stärke; 100 Th. Glycerin entsprechen 111 Th. Stärke; andererseits liegt in der Annahme, dass alle Schlempebestandtheile, welche unter den Sammelbegriff stickstofffreie Extractstoffe fallen, den Nährwerth der Stärke haben, eine zweifellos ungerechtfertigte Ueberschätzung des wirklichen Nähr-

werths dieser Stoffe. — Die incrustirenden Substanzen der Holzfaser, welche bei der Rohfaserbestimmung in Kalilauge und Schwefelsäure gelöst werden, die Pectinstoffe der Kartoffeln, die bei der Gährung der Maische gebildete Milchsäure u. dgl. gehören in die Gruppe der stickstofffreien Extractstoffe. Von den beiden ersteren ist sicherlich ein Theil unverdaulich oder fällt, weil nur langsam resorbirt, den im Darm vor sich gehenden Gährungsprocessen anheim. Die Menge der stickstofffreien Extractstoffe, welche wirklich auf den vollen Nährwerth Anspruch haben, sind: die unaufgeschlossen gebliebene Stärke, die unvergohrene Maltose, und die während der Nachwirkung der Diastase bei der Gährung nicht verzuckerten Dextrine. Je besser der Betrieb, desto geringer die Menge dieser Stoffe und um so grösser der Antheil, welchen das Glycerin als Nährstoff an dem Gehalte der Schlempen an wirkungsfähigen stickstofffreien Extractstoffen hat. Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, wird das Glycerin uns als ein Bestandtheil der Schlempe erscheinen, der in Wirklichkeit einen erheblich grösseren Antheil an der Nährwirkung der Schlempe hat, als es zu sein scheint, wenn man die verhältnissmässig geringe Menge desselben als Schlempebestandtheil für sich betrachtet.

Auf die Grösse des Steigraums wirken nach E. Hesse[1]) ungünstig ein: 1. Hohe Concentration der Maische; 2. die verschiedenen Kartoffel-Arten; 3. die mechanischen Beimengungen; 4. das schwache Dämpfen; 5. schlechte Vormaischbottiche; 6. der Maischer selbst. — Günstig wirken folgende Verhältnisse auf den Steigraum ein: 1. Anwendung der Gährbottichkühlung; 2. Entschalen der Maische; 3. hohe Bottiche; 4. das Zubrennen von Mais; 5. Maischen mit abnorm hohem Säuregehalt; 6. Maischen im Anfang der Schaumgährung.

Zur Vergährung von Maischen empfiehlt A. Hesse (D.R.P. Nr. 44 372) die Verwendung von Wärm- und Kühlschlangen. Zur Ersparung an Steigraum stellt man die Hefe nicht vor, wodurch man eine langsame Angährung der Hauptmaische erzielt; nach etwa dreistündiger Angährung wird sofort die Hauptgährung eingeleitet durch Erwärmen und Halten der Maische auf einer Temperatur von 22 bis 23° R. mittels durch ein Schlangenrohrsystem geleiteten Wassers und gleichzeitigen Entfernens der Kohlensäure durch Heben und Senken des Schlangenrohrsystems. — Für Dickmaische soll nach Angabe desselben die Gährtemperatur 23,5° R. nicht übersteigen. Derselbe[2]) empfiehlt bewegliche Gährbottichkühler; dieselben sollen folgende Vortheile bieten: 1. Die Menge der in einem Bottich zu verarbeitenden Kartoffeln wird gesteigert und zwar um mindestens 4,5 bis 5 Kilogrm. auf 100 Liter Maischraum. — 2. Die Stärkemenge kann bis auf eine Concentration von 20 Kilogrm. und darüber auf 100 Liter Maischraum gebracht werden. Die daraus entstehenden Maischen bis 28 Proc. und mehr am Saccharometer werden anstandslos zu einer guten Vergährung gebracht. — 3. Die

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. 188.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. *42, 49, 56, 65, 247, 256 u. 288.

Verringerung des Steigraumes hat aus besonderen Gründen nur etwa $^{2}/_{3}$ des bisher erforderlichen Raumes betragen. Der Verringerung bis auf die Hälfte steht jedoch nichts entgegen. — 4. Die Vergährung der Bottiche wird allgemein bedeutend gleichmässiger und dadurch besser. — 5. Die Verarbeitung von stark eingedickten Maischen, bei welchen die Wasserentziehung bis zu einer scheinbaren Concentration von über 8 Proc. gebracht ist, unterliegt keinen Schwierigkeiten. — 6. Die Ausnutzung des Materials wird bei Anwendung des Verfahrens eine vollständigere. — 7. Die Folgen des in manchen Jahren zu hohen Säuregehalts der Kartoffeln werden durch Anwendung der beweglichen Gährbottichkühlung fast ganz aufgehoben und die Ausbeute dem Satz normaler Jahre nahe gebracht.

Bewegliche Kühler für Gährbottiche empfiehlt E. Hesse[1]); dieselben werden durch Maschinenkraft bewegt, und bewirken dann sehr rasche Kühlung des Hefegutes.

Zur Reinigung von Spiritus lässt M. Ch. A. Ruffin (*D. R. P. Nr. 44 688) durch denselben Kohlenwasserstoffe aufsteigen, welche das Fuselöl lösen sollen.

Zum Reinigen von Spiritus empfiehlt M. L. Godefroy (D. R. P. Nr. 45 493) ein Gemisch von Zinkstaub und Chlorkalk. Man rührt den Zinkstaub mit etwas Wasser an und giesst unter fortwährendem Aufrühren eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer hinzu, bis die schwarz gewordenen schwimmenden Zinktheilchen eine braune Farbe annehmen. Man lässt dann die Masse zum Absetzen stehen, und nach Abguss wird der Niederschlag 2 oder 3mal mit reinem Wasser gewaschen und darauf in einem Verhältniss von 40 bis 50 Grm. Zink auf 1 Hektoliter Spiritus benutzt. Die Masse wird nun zu verschiedenen Malen aufgerührt, und nach einer gewissen Dauer, welche für jeden Spiritus zu bestimmen ist, werden der Flüssigkeit ungefähr 70 bis 85 Grm. gewöhnlicher, in einer genügenden Menge Wasser angerührter Chlorkalk zugesetzt. Hierauf lässt man die Masse ruhen und nimmt dann die Destillation vor. Selbstverständlich muss der zu behandelnde Spiritus bei Hinzusetzung der reducirenden und oxydirenden Stoffe leicht angesäuert sein.

Zur Spiritusreinigung wurden nach J. F. Höper (D. R. P. Nr. 45 817) fein gemahlener Braunstein, gebrannter Kalk und Natronlauge mit einander gemengt, wobei sich der Kalk ablöscht und die ganze Masse erhitzt. Die Mischung wird darauf abgedampft und geglüht; die geglühte Masse wird in nussgrossen Stücken in den bekannten Kohlenfiltern gleichmässig vertheilt und wirkt in dieser Form bei der Filtration günstig auf die Entfuselung des Alkohols. Das den Kohlenfiltern zugesetzte Glühprodukt lässt sich gleichzeitig mit der Kohle durch Glühen wiederbeleben.

Zur Reinigung von Branntwein durch Filtration über Kohlen wird nach den Verhandlungen von Destillateuren in Beuthen derselbe am besten in Stärke von 25 bis 40 Proc. über die Kohle aus

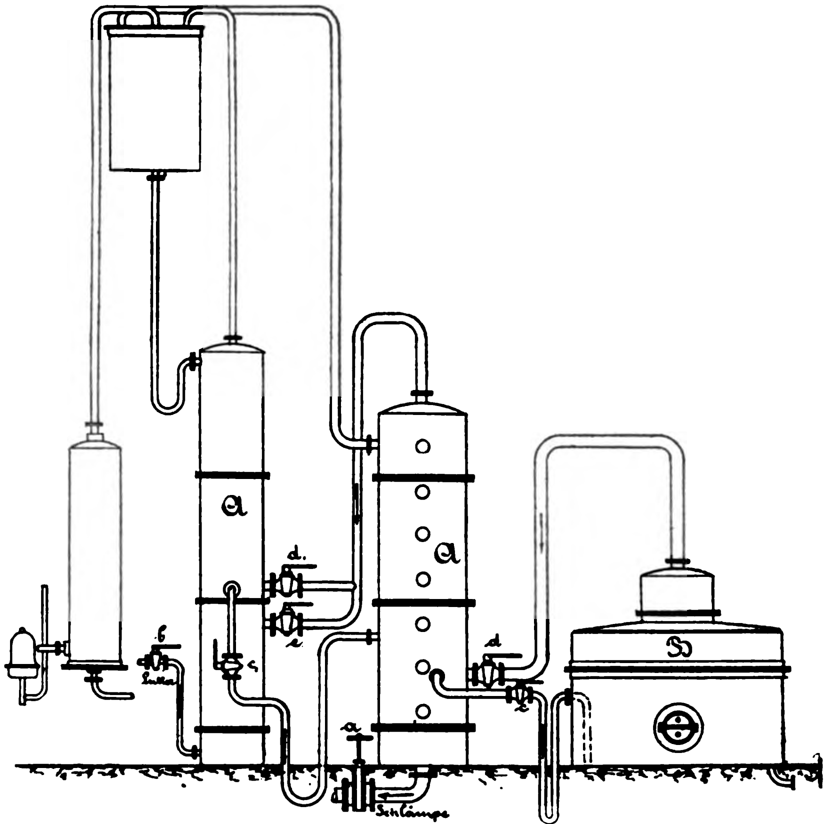
1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. *34 u. 120.

Espen- oder Fichtenholz in Staub und kleiner Gries-Körnung filtrirt. Die aus Holz angefertigten Filter sind 2 Meter hoch und 0,75 bis 1 Meter weit. Ein Filter kann 90 bis 100 Tage gebraucht werden. Eine Regenerirung der Kohle ist nicht thunlich[1]).

Zur Entfuselung von Rohspiritus mit Kohlenwasserstoffen empfiehlt Th. G. Bowįck (*D. R. P. Nr. 43 695) einen besonderen Apparat.

Um einen ununterbrochen arbeitenden Maischdestillirapparat jedes beliebigen Systems zur fractionirten Destillation bezw. Rectification von Rohspiritus anwenden zu können, wird nach

Fig. 213.



J. Scheibner (D. R. P. Nr. 42 907) derselbe mit einer sogenannten Sprit- oder Kochblase derart verbunden, dass vom Dom der neben oder unterhalb der Colonnen *A* (Fig. 213) zu stellenden Blase *B* ein Al-

1) Deutsche Destillat.-Ztg. 1888.

koholdampfrohr in die Maischcolonne eingeführt wird. Dadurch soll letztere in Gemeinschaft mit der Luttercolonne zur Rectificationsvorrichtung geeignet gemacht werden. Sobald das Abbrennen der Maische beendet ist und Spiritus rectificirt werden soll, werden zunächst die beiden Colonnen *A* mit Wasser durchgespült, die Abflussrohre für Schlempe und Lutter durch Schieber *a* und *b* abgesperrt und dann die Maischcolonne bezw. die Maisch- und Luttercolonne bis zur Höhe der Phlegmenrücklaufrohre *c* und c^1 mit Wasser befüllt. Die darunter befindlichen Theile der beiden Colonnen werden auf diese Weise abgeschlossen und ausser Betrieb gesetzt. Die Phlegmenrücklaufrohre *c* und c^1 sind mit den Alkoholdampfeintrittsrohren *d* und d^1 in die Colonnen so hoch eingeführt, dass für den Rücklauf des Phlegmas aus der Luttercolonne in die Maischcolonne und von da in die Spritblase das erforderliche Gefälle erreicht wird. Alsdann wird Hahn *d* und d^1 geöffnet, Hahn *e* geschlossen und durch Dampfeinlass in die Heizschlange der Spritblase die Rectification eingeleitet, indem man das Destillat des vorher in der Blase vorbereiteten Gemisches von Alkohol und Wasser in bekannter Weise fractionirt. Nach Beendigung der Rectification wird zum Abbrennen von Maische wieder in der Weise übergegangen, dass die Hähne *d* und d^1 sowie die Hähne *c* und c^1 unter Oeffnung von Hahn *e* abgesperrt werden, der Inhalt der Colonnen durch Einlassen von Dampf aufgekocht, die Dampfmaischpumpe angelassen und schliesslich unter Oeffnung der Schieber *a* und des Hahnes *b* die Destillation eingeleitet wird.

Ueber den Christoph'schen Destillirapparat macht E. Hesse[1]) Bemerkungen.

Der Destillirapparat von Ch. F. Blaufus-Weiss (*D. R. P. Nr. 43 131 u. 43 681) erscheint wenig empfehlenswerth; desgleichen der Apparat von A. Suhowo-Kabyline (*D. R. P. Nr. 43 915).

Der Kühler von L. Hartung (*D. R. P. Nr. 44 091) ist zur Erzielung einer grösseren Kühlfläche mit doppelten Röhren versehen. — Einen Wellblechkühler beschreiben Langen & Hundhausen (*D. R. P. Nr. 44 121).

Die Schädlichkeit des Fuselöles und der künstlichen „Bouquets" in Branntwein untersuchte Laborde[2]). 6 bis 8 Kubikcentim. Weinöl tödtete Hunde. Er gab ferner drei gleich schweren Hunden, dem einen 50 Grm. 50proc. Alkohol von Roussillon, dem zweiten dieselbe Menge Rübenspiritus, dem dritten eine gleiche Menge Maissprit ein; der Weinalkohol hatte nur die Symptome einer leichten Betrunkenheit im Gefolge, während die beiden anderen Hunde stumpfsinnig wurden, Zittern in den Tatzen bekamen und Schmerz empfanden, der sich durch klägliche Schreie äusserte. Zugleich verloren sie den Appetit auf 24 Stunden und zeigten eine Temperaturerniedrigung von 1°. — Bei dem aus diesen 3 Spriten hergestellten Aethylalkohol waren bei allen 3 Hunden

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. 79 u. 226.
2) Monit. scient. 1888 S. 1423; vgl. Zeitschrift f. Spiritusind. 1887 S. 376.

die gleichen Erscheinungen zu beobachten; sie gipfelten in Bewegungs- und Gefühllosigkeit, was die giftige Wirkung des Aethylalkohols beweist. Die Rückstände der vom Aethylalkohol befreiten Sprite wirken alle drei ausserordentlich giftig; durch Eingabe von 50 Grm. 50proc. Rückstand aus Rüben- oder Maissprit bewirkte man solche Magenstörungen, dass Bluterbrechen eintrat. — Furfurol bewirkt epileptische Anfälle, wie sie auch bei schottischen Bauern beobachtet wurden, welche Branntweinschlempe trinken. — Alles, was man von den Industriealkoholen weiss, bestätigt ausser Zweifel die giftige Wirkung der meisten Branntweine, der Cognake und der Rume. Meist sind diese Getränke auch nicht echt; ein Rum, der als Jamaika-Rum von einem englischen Hause verkauft war, entpuppte sich bei der Analyse als ein Gemisch von Spiritus, Methyl-, Isopropyl-, Allyl- und Amylalkohol, Aldehyden (Acetal, Methylal), Acetonen und aromatischen Stoffen aus der Kamphergruppe. — Die Liköre waren ehedem das Produkt der Destillation von Weinalkoholen, die aromatische Stoffe gelöst enthielten. Heute vermischt man einfach Alkohol mit Essenzen, fügt Zuckerlösung zu, und der Likör ist fertig. Man vergisst aber, dass unter den Essenzen wohl einige unschädlich, andere aber heftige Gifte sind. So verursacht die Absynth-Essenz heftige Zuckungen und epileptische Anfälle. Das Bouquet, welches bei der Herstellung des Wermuth und des Bittern an Stelle der Gaisbart-Essenz zugesetzt wird, ist Salicylaldehyd, der ebenso wirkt; daher leiden die Trinker von Wermuth und Bittern, ebenso wie die Absynthtrinker, an epileptischen Anfällen. Auch wird öfters Salicylsäure-Methyläther diesen Likören zugesetzt an Stelle der Gaultheria-Essenz; dieser Aether bewirkt Steifheit und Zittern. Der Nusslikör, der auch vielfach getrunken wird, enthält im Liter 5 Grm. Benzonitril und Benzaldehyd, die beide Starrkrampf bewirken.

Die Schädlichkeit des Fuselöles bestätigt F. Strassmann[1]). Bei Versuchen mit Hunden ergab sich, dass diejenigen Thiere, welche einen Alkohol mit 3 Proc. Amylalkohol erhielten, schon frühzeitig schwerere nervöse Erscheinungen zeigten und in etwa der Hälfte der Zeit zu Grunde gingen als diejenigen, die mit reinem Alkohol versorgt wurden. — Eine dritte Gruppe wurde mit einem Branntwein von 1,5 Proc. Gesammtfuselgehalt behandelt; auch bei ihnen war die Trunkenheit schwerer, nervöse Erscheinungen stärker ausgesprochen; bei der Section zeigte sich intensivere Fettleber als bei den mit reinem Alkohol versehenen Thieren, doch trat der Tod bei ihnen keineswegs früher ein als bei diesen. Es ist darnach höchst wahrscheinlich, dass man bei Gebrauch eines Getränkes von fünffach geringerem, von 0,3 Proc. Fuselgehalt gar keine Unterschiede gegenüber dem reinen Alkohol beobachten würde, und dass hier die Schädlichkeit der geringen Menge Fuselöl gegenüber der bedeutend grösseren des Alkohols selbst vollständig zurücktritt.

1) Eulenburg's Vierteljahrschr. 49 Heft 2.

Zum Eindicken von Schlempe empfehlen Büttner & Meyer (*D. R. P. Nr. 44 889) den Zusatz von Ammoncarbonat, um die Masse zu lockern.

Die Rübenbrennerei in Kadolz beschreibt L. Pribyl[1]). Die in gewöhnlicher Weise hergestellten Rübenschnitzel kommen in die Diffusionsbatterie der vorhandenen Zuckerfabrik und werden in bekannter Weise mit Wasser ausgelaugt, welches 0,4 Vol.-Proc. Schwefelsäure enthält. Der erhaltene Saft wird in 2 Bottichen gesammelt und derselbe durchschnittlich auf etwa 8 Saccharometergrade gebracht, ehe er in die Gährbottiche gelangt. Für den richtigen Verlauf der Gährung ist das gleichmässige Festhalten dieser Saccharometergrade von Wichtigkeit. Bei der Maischraumsteuer wird der Gährraum für diese landwirthschaftliche Brennerei mit nur 50 Hektoliter festgesetzt. Demgemäss wird in 8 Gährbottichen zu 6,25 Hektoliter Inhalt der Rübensaft eingemaischt und um eine rasche Vergährung herbeizuführen, bei jedesmaliger Füllung 3 bis 4 Kilogrm. Presshefe zugesetzt, so dass binnen wenigen Stunden die Vergährung erfolgt. Von entscheidendem Einflusse ist das Festhalten der Gährtemperatur zwischen 27 bis 28° R., wo eben, je nach der Zuckerhältigkeit, durch Erfahrung der richtige Grad festgehalten werden muss, um die höchste Ausbeute an Alkohol zu erzielen. Bei der Dünnflüssigkeit der Maische ist nur ein sehr geringer Steigraum erforderlich, da die Kohlensäure ungehindert entweichen kann. — Sobald die Gährung vorüber, wird der Gährbottich abgelassen und die Maische in die beiden Sammelbehälter gepumpt, der Gährbottich zum Theile mit Rübensaft, zum Theile mit halbvergohrener Maische angefüllt und der Hefenzusatz gegeben, um die rasche Vergährung herbei zu führen. In 24 Stunden werden gegenwärtig 40 bis 50 Gährbottiche gefüllt und verarbeitet. — Aus dem Sammelbehälter gelangt die vergohrene Maische in den Colonnenapparat. Die Alkoholdämpfe durchlaufen die Kühlschlangen, um dann als fertiger Rohsprit in den Sammelbehälter einzufliessen. Lutterwasser und Schlempe werden beim Abflusse genau controlirt, ob noch Spuren von Alkohol darin enthalten sind.

Zur Spiritusdenaturirung schlägt A. Bornträger[2]) Erdöl vor.

Denaturirter Spiritus greift nach C. Reinhardt[3]) die Spirituslampen an. (Wird von Schenkel[4]) widerlegt.)

Bundesrathsbeschluss bez. Spiritusdenaturirung (vgl. J. 1887. 1075 und 1082). Der Bundesrath hat in betreff der Denaturirung des Branntweins in seiner heutigen Sitzung beschlossen: 1. Die durch Beschluss des Bundesraths vom 15. December v. J. (Central-Blatt von 1887, S. 570) vorgeschriebene Zusammensetzung des allgemeinen Denaturirungsmittels im Sinne des Regulativs, betreffend die

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 173.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 137.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 634.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 66.

Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen u. dgl. Zwecken, bleibt bis auf Weiteres in Geltung. — 2. An die Stelle der bisherigen Bestimmungen über die Beschaffenheit der Bestandtheile des allgemeinen Denaturirungsmittels (Anlage R 2 des Regulativs) treten die in der Anlage A enthaltenen Vorschriften. Bis zum 31. December 1888 können jedoch Holzgeist und Pyridinbasen in der den bisherigen Erfordernissen entsprechenden Beschaffenheit zur Denaturirung verwendet werden. — 3. Die Prüfung der vorschriftsmässigen Beschaffenheit des Holzgeistes und der Pyridinbasen erfolgt nach Maassgabe der Anleitung in Anlage B. — 4. Dem allgemeinen Denaturirungsmittel darf von den zur Zusammensetzung desselben ermächtigten Fabriken ein Zusatz von 40 Grm. Lavendelöl oder 60 Grm. Rosmarinöl, auf je 1 Liter beigemengt werden. Die bezüglich der Bestandtheile des allgemeinen Denaturirungsmittels vorgeschriebene Prüfung durch den amtlich bestellten Chemiker ist auf diese Zusätze gleichfalls zu erstrecken. — 5. Es ist verboten a) aus denaturirtem Branntwein das Denaturirungsmittel ganz oder theilweise wieder auszuscheiden, oder (abgesehen von der Ausnahme zu 4) dem denaturirten Branntwein Stoffe beizufügen, durch welche die Wirkung des Denaturirungsmittels in Bezug auf Geschmack oder Geruch verändert wird. — b) Branntwein, welcher (abgesehen von der Ausnahme zu 4) in der unter a angegebenen Weise behandelt ist, zu verkaufen oder feilzuhalten. Händler mit denaturirtem Branntwein sind verpflichtet, einen Abdruck des vorstehenden Verbots in ihren Verkaufslokalen an einer deutlich sichtbaren Stelle auszuhängen. — 6. Gewerbtreibenden kann es gestattet werden, die Denaturirung von Branntwein für den eigenen gewerblichen Bedarf statt mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel oder mit Pyridinbasen (§ 10 des Regulativs) auch mit 5 Proc. Holzgeist von der vorgeschriebenen Beschaffenheit vorzunehmen. Bezüglich der Voraussetzungen, unter denen dieses Denaturirungsmittel zugelassen werden darf, finden die Vorschriften des § 9 des Regulativs entsprechende Anwendung. — 7. Ebenso kann auch weiterhin und ohne die in dem § 19 des Regulativs bisher vorgesehene Beschränkung Händlern gestattet werden, zum Verkaufe an Gewerbtreibende Branntwein mit 5 Proc. Holzgeist denaturiren zu lassen, und kann Gewerbtreibenden, welche ihren Bedarf an denaturirtem Branntwein beim Händler ankaufen wollen, die Berechtigung hierzu ertheilt werden. Die früher gültigen bezüglichen Vorschriften finden hierauf weitere Anwendung. — 8. Gewerbtreibenden, welche Lacke oder Polituren bereiten, darf die Denaturirung des dazu zu verwendenden Branntweins mit 0,5 Proc. Terpentinöl weiterhin auch dann gestattet werden, wenn die Lacke oder Polituren nicht zur Verarbeitung im eigenen Fabrikationsbetriebe (§ 10 des Regulativs), sondern zum Handel bestimmt sind. — 9. Zur Herstellung von Brauglasur darf die Denaturirung mit einer Lösung von 1 Gew.-Th. Schellack und 2 Gew.-Th. Alkohols von 95 Proc. zugelassen werden, welche dem Branntwein in dem Verhältniss von 20 Proc. zuzusetzen ist. — Für den zur Bereitung dieser Schellacklösung verwendeten Alkohol ist Steuer-

freiheit zu gewähren. — 10. Es darf ferner gestattet werden, Branntwein denaturiren zu lassen: a) zur Herstellung der nachbenannten Chemikalien: der Alkaloide, der als Arzneimittel gebrauchten Extractivstoffe, wie Jallappenharz und Skammonium, des Chloroforms, Jodoforms, der Aethylweinsäure, des Chloralhydrats, Schwefeläthers, des Essigäthers zu technischen Zwecken (vgl. Ziffer 11), Collodiums, Tannins, der Salicylsäure und der salicylsauren Salze, des Bleiweiss und der essigsauren Salze (Bleizucker) mit 0,5 Proc. Terpentinöl oder mit 0,025 Proc. Thieröl oder 10 Proc. Schwefeläther. — b) Zur Herstellung von Farblacken mit 0,5 Proc. Terpentinöl oder 0,025 Proc. Thieröl. — c) Zur Untersuchung von Zuckerrüben auf den Gehalt an Zucker in Zuckerfabriken mit 0,025 Proc. Thieröl. Die Bestimmungen in § 10 litt. d. Ziffer 1 bis 5 des Regulativs sind aufgehoben. — 11. Zur Herstellung von Essigäther, welcher zu technischen Zwecken bestimmt ist, darf für den dazu zu verwendenden Branntwein Steuerfreiheit nur unter der Bedingung gewährt werden, dass ausser der vorschriftmässigen Denaturirung des Branntweins (Ziffer 10a) eine Controle der Verwendung des Essigäthers eintritt. — 12. Thieröl, Terpentinöl, Schwefeläther und Schellacklösung, welche als Denaturirungsmittel verwendet werden sollen, haben den aus der beiliegenden Anleitung zur Untersuchung (Anlage C) sich ergebenden Erfordernissen zu entsprechen. Die Untersuchung ist im Bedürfnissfalle auf Kosten des Gewerbtreibenden von einem amtlich bestellten Chemiker vorzunehmen. — 13. Zur Fabrikation von Essig darf Branntwein auch mit 200 Proc. von 3 Proc. Gehalt an Essigsäure (Essigsäurehydrat) oder mit 30 Proc. Essig mit 6 Proc. Gehalt an Essigsäure (Essigsäurehydrat), 70 Proc. Wasser und 100 Proc. Bier denaturirt werden. Ferner kann es gestattet werden, zum Zweck der Denaturirung neben der vorgeschriebenen Essigmenge 100 Proc. reinen Naturweins an Stelle des Wassers, Biers oder Hefenwassers, beizumischen. — 14. Die obersten Landesfinanzbehörden sind ermächtigt, in Bedürfnissfällen zu genehmigen, dass weniger als 1 Hektoliter, jedoch nicht weniger als 50 Liter Branntweins zur Denaturirung gestellt werde. (§ 7 des Regulativs.) — 15. Der Beschluss des Bundesraths vom 27. September 1887 (Central-Blatt von 1887, S. 351), betreffend die Zulässigkeit von Abweichungen von den vorläufigen Bestimmungen zur Ausführung des Branntweinsteuergesetzes vom 24. Juni v. J., tritt bezüglich des Regulativs, betreffend die Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen u. dgl. Zwecken, mit dem Ablaufe des Jahres 1888 ausser Kraft.

Berlin, den 21. Juni 1888. Der Reichskanzler.
In Vertretung: Jacobi.

Anlage A. Die Beschaffenheit der Bestandtheile des allgemeinen Denaturirungsmittels.

1. Der Holzgeist.

Der Holzgeist soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Holzgeistes sollen bei dem normalen Baro-

meterstand von 760 Millim. Quecksilberdruck bis zu einer Temperatur von 75° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergegangen sein. Der Holzgeist soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältniss mischbar sein. Der Gehalt des Holzgeistes an Aceton soll 30 Proc. übersteigen. Der Holzgeist soll wenigstens 1, aber nicht mehr als 1,5 Proc. an Brom entfärbenden Bestandtheilen enthalten.

2. Die Pyridinbasen.

Das Pyridinbasengemisch soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Sein Wassergehalt soll 10 Proc. nicht übersteigen. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstand von 760 Millim. bis zu einer Temperatur von 140° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergegangen sein. Das Gemisch soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältniss mischbar und frei von Ammoniak sein.

Anlage B. Anleitung zur Prüfung des Holzgeistes und der Pyrindinbasen.

I. Holzgeist.

1. Farbe. Die Farbe des Holzgeistes soll nicht dunkler sein, als die einer Auflösung von 2 Kubikcentim. $^1/_{10}$-Normaljodlösung in 1 Liter destillirten Wassers.

2. Siedetemperatur. 100 Kubikcentim. Holzgeist werden in einen Metallkolben gebracht; auf den Kolben ist ein mit Kugel versehenes Siederohr aufgesetzt, welches durch einen seitlichen Stutzen mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Durch die obere Oeffnung wird ein amtlich beglaubigtes Thermometer mit 100theiliger Scala eingeführt, dessen Quecksilbergefäss bis unterhalb des Stutzens hinabreicht. Der Kolben wird so mässig erhitzt, dass das übergegangene Destillat ans dem Kühler tropfenweise abläuft. Das Destillat wird in einem graduirten Glascylinder aufgefangen und es sollen, wenn das Thermometer 75° zeigt, bei normalem Barometerstand mindestens 90 Kubikcentim. übergegangen sein. Weicht der Barometerstand vom normalen ab, so sollen für je 30 Millim. 1° in Anrechnung gebracht werden, also z. B. sollen bei 770 Millim. 90 Kubikcentim. bei 75,3°, bei 750 Millim. bei 74,7° übergegangen sein.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 Kubikcentim. Holzgeist sollen mit 40 Kubikcentim. Wasser eine klare oder doch nur schwach opalisirende Mischung geben.

4. Abscheidung mit Natronlauge. Beim Durchschütteln von 20 Kubikcentim. Holzgeist mit 40 Kubikcentim. Natronlauge von 1,3 spec. Gew. sollen nach $^1/_2$ Stunde mindestens 5,0 Kubikcentim. des Holzgeistes abgeschieden werden.

5. Gehalt an Aceton. 1 Kubikcentim. einer Mischung von 10 Kubikcentim. Holzgeist mit 90 Kubikcentim. Wasser wird in einem engen Mischcylinder mit 10 Kubikcentim. Doppelt-Normalnatronlauge (80 Grm. Natriumhydroxyd im Liter) durchgeschüttelt. Darauf werden 5 Kubikcentim. Doppelt-Normaljodlösung (254 Grm. Jod im Liter) unter erneutem Schütteln hinzugefügt. Das sich ausscheidende Jodoform wird mit 10 Kubikcentim. Aether von 0,722 spec. Gew. unter kräftigem Schütteln aufgenommen. Von der nach kurzer Ruhe sich abscheidenden Aetherschicht werden 5 Kubikcentim. mittels einer Pipette auf ein gewogenes Uhrglas gebracht und auf demselben langsam verdunstet. Dann wird das Uhrglas 2 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Die Gewichtszunahme soll nicht weniger als 0,07 Grm. betragen.

6. Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 Kubikcentim. einer Lösung von Kaliumbromat und Kaliumbromid, welche nach der unten folgenden Anweisung hergestellt ist, werden mit 20 Kubikcentim. einer in der gleichfalls unten angegebenen Weise verdünnten Schwefelsäure versetzt. Zu diesem Gemisch, das eine Bromlösung von 0,703 Grm. Brom darstellt, wird aus einer in 0,1 Kubikcentim. getheilten Bürette tropfenweise unter fortwährendem Umrühren so lange Holzgeist hinzugesetzt, bis dauernde Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 Kubikcentim. und nicht weniger als 20 Kubikcentim. Holzgeist erforderlich

sein. Die Prüfungen der Aufnahmefähigkeit für Brom sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen [1]).

Anweisung zur Herstellung der Bestandtheile der Bromlösung.

a) Bromsalze. Nach wenigstens zweistündigem Trocknen bei 100° und Abkühlenlassen im Exsiccator werden 2,447 Grm. Kaliumbromat und 8,719 Grm. Kaliumbromid, welche vorher auf ihre Reinheit geprüft sind, abgewogen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird zu 1 Liter aufgefüllt.

b) Verdünnte Schwefelsäure. 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure wird mit 3 Vol. Wasser vermischt. Das Gemisch lässt man erkalten.

II. Pyridinbasen.

1. Farbe wie beim Holzgeist.

2. Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 10 Kubikcentim. einer Lösung von 1 Kubikcentim. Pyridinbasen in 100 Kubikcentim. Wasser werden mit 5 Kubikcentim. einer 5proc. wässerigen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Cadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 Kubikcentim. Nessler'schem Reagens sollen 10 Kubikcentim. derselben Pyridinbasenlösung einen weissen Niederschlag geben.

3. Siedetemperatur. Man verfährt wie beim Holzgeist, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 Kubikcentim. betragen.

4. Mischbarkeit mit Wasser. Wie beim Holzgeist.

5. Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 Kubikcentim. Basen und 20 Kubikcentim. Natronlauge von 1,4 spec. Gew. sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 Kubikcentim. der Basen abgeschieden werden.

6. Titration der Basen. 1 Kubikcentim. Pyridinbasen in 10 Kubikcentim. Wasser gelöst, werde mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Congopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 Kubikcentim. der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaction verbraucht werden.

Zur Herstellung des Congopapiers wird Filtrirpapier durch eine Lösung von 1 Grm. Congoroth in 1 Liter Wasser gezogen und getrocknet.

Anlage C. Anleitung zur Untersuchung von Thieröl, Terpentinöl und Aether.

I. Thieröl.

1. Farbe. Die Farbe des Thieröls soll schwarzbraun sein.

2. Siedetemperatur. Werden 100 Kubikcentim. in der für den Holzgeist angegebenen Weise destillirt, so sollen unter 90° nicht mehr als 5 Kubikcentim., bis 180° aber wenigstens 50 Kubikcentim. übergehen.

3. Pyrrolreaction. 2,5 Kubikcentim. einer 1proc. alkoholischen Lösung des Thieröls werden mit Alkohol auf 100 Kubikcentim. verdünnt. Bringt man in 10 Kubikcentim. dieser Lösung, die 0,025 Proc. Thieröl enthält, einen mit conc. Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan, so soll derselbe nach wenigen Minuten deutliche Rothfärbung zeigen.

4. Verhalten gegen Quecksilberchlorid. 5 Kubikcentim. der 1proc. alkoholischen Lösung des Thieröls sollen beim Versetzen mit 5 Kubikcentim. einer 2proc. alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid alsbald eine voluminöse, flockige Fällung geben. 5 Kubikcentim. der 0,025proc. alkoholischen Lösung von Thieröl mit 5 Kubikcentim. der Quecksilberchloridlösung versetzt, soll alsbald noch eine deutliche Trübung zeigen.

II. Terpentinöl.

1. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Terpentinöls soll zwischen 0855 und 0,865 bei 15° liegen.

---

1) Vgl. J. 1887. S. 1081.

2. Siedetemperatur. Werden 100 Kubikcentim. in der für den Holzgeist angegebenen Weise destillirt, so sollen unter 150° nicht mehr als 5 Kubikcentim., bis 160° aber mindestens 90 Kubikcentim. übergehen.

3. Mischbarkeit mit Wasser. 20 Kubikcentim. Terpentinöl werden mit 20 Kubikcentim. Wasser kräftig geschüttelt. Wenn nach einigem Stehen beide Schichten sich getrennt haben und klar geworden sind, so soll die obere wenigstens 19 Kubikcentim. betragen.

III. Aether.

1. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des Aethers soll nicht mehr als 0,730 betragen.

2. Mischbarkeit mit Wasser. 20 Kubikcentim. Aether werden mit 20 Kubikcentim. Wasser kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen soll die Aetherschicht wenigstens 18 Kubikcentim. betragen.

IV. Schellacklösung.

10 Grm. der Lösung sollen beim Verdunsten auf dem Wasserbade und nach darauf folgendem Erhitzen des eingedampften Rückstandes im Trockenschranke während 1/2 Stunde auf eine Temperatur von 100 bis 150° mindestens 3,3 Grm. Schellack hinterlassen.

Nach einer Verfügung des Finanzministeriums vom 29. Aug. 1888 soll die Prüfung von Rosmarinöl und Lavendelöl in folgender Weise geschehen:

I. Lavendelöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Lavendelöles soll die des Denaturirungs-Holzgeistes sein. Das Oel soll den charakteristischen Geruch der Lavendelblüthen zeigen.

2. Spec. Gewicht. Das spec. Gew. des Lavendelöles soll bei 15° des hunderttheiligen Thermometers zwischen 0,875 und 0,900 liegen.

3. Siedetemperatur. Bei der Destillation des Oeles in der beim Holzgeist beschriebenen Weise sollen unter 160° nicht mehr als 5 Kubikcentim., bis 230° nicht weniger als 90 Kubikcentim. übergegangen sein.

4. Löslichkeit in Alkohol. 10 Kubikcentim. Lavendelöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 70 Kubikcentim. Spiritus mit dem Alkoholgehalt von 80 Proc. nach Tralles oder 73,5 Gew.-Proc. klar lösen.

II. Rosmarinöl.

1. Farbe und Geruch. Die Farbe des Rosmarinöles soll die des Denaturirungs-Holzgeistes, der Geruch kampherartig sein.

2. Spec. Gewicht. Das spec. Gew. des Rosmarinöles soll bei 15° des hunderttheiligen Thermometers zwischen 0,880 und 0,900 liegen.

3. Siedetemperatur. Bei der Destillation des Oeles in der beim Holzgeist beschriebenen Weise sollen unter 160° nicht mehr als 5 Kubikcentim., bis 200° nicht weniger als 90 Kubikcentim. übergegangen sein.

4. Löslichkeit in Alkohol. 10 Kubikcentim. Rosmarinöl sollen sich bei einer Temperatur von 20° in 120 Kubikcentim. Spiritus mit dem Alkoholgehalt von 80 Proc. nach Tralles oder 73,5 Gew.-Proc. klar lösen.

Untersuchungsverfahren. A. Hesse[1]) beschreibt einen kleinen Destillirapparat für die Untersuchung von Maische und Schlempe; H. Kapeller[2]) ein Ebullioskop (J. 1887. 991).

Alkoholometer. Die durch die neuen alkoholometrischen Aichungsvorschriften eingeführten Thermo-Alkoholometer unterscheiden sich von den zur Zeit im Gebrauch befindlichen darin, dass ihre

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. 280; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *560.

2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *303.

alkoholometrische Scale nach Gewichtsprocenten, ihre thermometrische nach der hundertthëiligen, sogenannten Celsius'schen Scale fortschreitet und dass als Normaltemperatur + 15° dieser Scale gilt. Während also die bisherigen Alkoholometer angeben, wie viel Liter reinen Alkohols sich in 100 Liter Spiritus befinden, wenn die Temperatur desselben + $12^4/_9$° R. beträgt, zeigen die neuen Instrumente für eine Temperatur von + 15° C. an, wieviel Kilogramm reinen Alkohols in 100 Kilogrm. Spiritus enthalten sind. Mit dieser Einführung des Gewichtsalkoholometers ist ein schon seit langer Zeit ersehnter Fortschritt in der deutschen Alkoholometrie vollzogen. Ermittelungen mit Hülfe des Gewichtsalkoholometers beruhen auf einfacheren Voraussetzungen insofern, als Temperaturveränderungen wohl das Volumen, nicht aber das Gewicht des Spiritus beeinflussen, und deshalb die Rechnung nach Volumenprocenten verwickelter ist, als die nach Gewichtsprocenten. Das Gewichtsalkoholometer gibt einen einfacheren Verlauf der Procentlängen und bietet damit nicht nur der Aichtechnik, sondern auch der Fabrikation manche Erleichterungen dar. Auch dem Spiritushandel, insbesondere dem Spiritusverkehr mit dem Auslande, wird seine Einführung zu Statten kommen [1]).

Die in England verwendeten Sykes'schen Spiritustabellen sind nach B. Derham [2]) unrichtig (vgl. J. 1887. 1073).

Die Bestimmung des Alkoholes geschieht nach B. Röse [3]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zur Untersuchung von Spiritus empfiehlt J. Traube [4]) das Geissler'sche Vaporimeter. Die vaporimetrische Quecksilberhöhe = 0 gesetzt, ergaben sich:

Concentration 50 Volumproc.					
Sprit rein					0
„	enthält	0,25	Volumproc.	Aldehyd	+ 16,2
„	„	0,25	„	Kartoffelfuselöl	— 2,1
„	„	0,25	„	Kornfuselöl	— 1,7
„	„	0,25	„	Maisfuselöl	— 1,1
„	„	0,25	„	Isoamylalkohol	— 2,5
Concentration 10 Volumproc.					
Sprit rein					0
„	enthält	0,05	Volumproc.	Aldehyd	+ 6,0
„	„	0,05	„	Kartoffelfuselöl	+ 0,5
„	„	0,05	„	Kornfuselöl	+ 0,5
„	„	0,05	„	Maisfuselöl	+ 0,0
„	„	0,05	„	Isoamylalkohol	+ 0,6

Die Furfurolbestimmung erscheint bedeutungslos, für die Nachweisung von Aldehyd ist das Verfahren von Windisch (J. 1887. 1068) zu empfehlen.

---

1) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 55.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 819.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 31.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1889 S. 26.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Verunreinigungen in käuflichen Alkoholen, führt L. Godefroy[1]) dieselben mit Hilfe von Benzol und Schwefelsäure in mehr oder weniger stark gefärbte Sulfoverbindungen über. Man bringt 6 bis 7 Kubikcentim. des Alkohols in eine Probirröhre, gibt einen einzigen Tropfen reines Benzol hinzu, schüttelt, versetzt die Mischung mit 6 bis 7 Kubikcentim. reiner Schwefelsäure von 66° und schüttelt abermals. Enthält der Alkohol leichtflüchtige reducirende Stoffe, Aldehyde u. dgl., so färbt sich die Mischung nach einigen Augenblicken von gelb braun bis schwarz, je nach der Menge derselben. (Reiner Aethylalkohol färbt sich, in obiger Weise behandelt, in den ersten 8 bis 10 Minuten nicht, darauf nimmt das Gemisch einen schwachen rothen Schein an.) Diese Reaction ist äusserst empfindlich, noch 0,0001 Proc. reducirende Stoffe — 1 Kubikcentim. zu 1000 Liter Alkohol — lassen sich nachweisen. Vergleicht man die erhaltenen Färbungen mit denen von Alkoholen mit bekanntem Aldehydgehalt, so lässt sich, annähernd, der Gehalt der zu untersuchenden Alkohole an reducirenden Stoffen ermitteln. — Bleibt die Mischung einige Minuten ungefärbt, so sind aldehydartige Stoffe abwesend. Man kocht nun einige Augenblicke und erhält eine braun gefärbte, im auffallenden Licht grün erscheinende Flüssigkeit, falls der Alkohol durch Fuselöle verunreinigt ist. (Reiner Aethylalkohol färbt sich nur schwach gelbbraun.) Vor dem Erhitzen muss die Mischung tüchtig gemischt werden. 0,0001 Proc. Fuselöle sind in obiger Weise noch nachzuweisen. Enthält derselbe Alkohol leichtflüchtige reducirende Stoffe und Fuselöle, so wird sich die Mischung sofort färben. Man erhitzt und erkennt an der Farbzunahme die Fuselöle.

X. Rocques[2]) bestreitet, dass durch reines Benzol die Savalle'sche Fuselprobe empfindlicher wird (vgl. J. 1887. 1063).

Windisch[3]) verwirft das Verfahren von Godefroy, da namentlich alle in Holzgefässen aufbewahrten Branntweine mit Schwefelsäure stark gefärbt werden. Der Benzolzusatz bewirkt allerdings eine bedeutende Verstärkung der beim Mischen und Kochen mit Schwefelsäure auftretenden Färbungen, und zwar treten die Färbungen bei den Aldehydverunreinigungen ungleich stärker auf, als bei der Anwesenheit geringer Mengen höherer Alkohole, besonders Amylalkohol. Die Färbung, welche durch die Aldehyde hervorgebracht wird, verstärkt sich beim nachherigen Kochen mit Schwefelsäure noch derart, dass ein Schluss von der Zunahme der Färbung auf höhere Alkohole absolut falsch ist. Besonders hat Godefroy die Anwesenheit des Furfurol im Nachlauf übersehen. Die durch die Schwefelsäure verursachten Färbungen werden ferner durch eine ganze Reihe von Stoffen bedeutend beeinflusst. Ausserdem färbt sich chemisch reiner Weingeist beim Kochen mit dem gleichen

1) Compt. rend. 106 S. 1018.
2) Compt. rend. 106 S. 1296.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. 145.

Volum Schwefelsäure und einem Tropfen Benzol ebenfalls mehr oder weniger.

F. L. Eckmann bespricht in einer besonderen Schrift die Fuselölbestimmung. Der Gehalt an Fuselbestandtheilen, berechnet auf Aethylalkohol und wasserfreien Fusel, stellt sich nach Eckmann wie folgt:

3	bis	12	Proc.	Propylalkohol,
15	„	47	„	Butylalkohol,
44	„	71	„	Amylalkohol,
5	„	7	„	schwer flüchtige Reste.

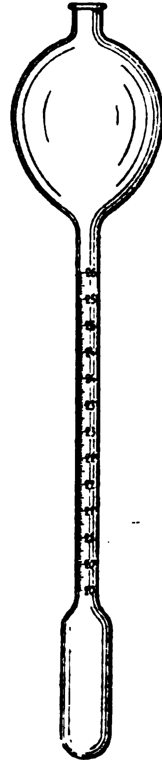
Die grösste Menge Butylalkohol findet sich im Getreidefusel. — Der Gehalt an Fuselölen wurde colorimetrisch mittels Schwefelsäure bestimmt. Die Typen bestanden aus mit Salzsäure versetzten, starken Lösungen mit genau bekanntem Gehalt Kobaltchlorid für roth, Eisenchlorid für gelb und Kupferchlorid für blau. Um den Branntwein von nichtflüchtigen Stoffen, welche die Reaction bedeutend verstärken würden, zu befreien, werden von 200 Kubikcentim. und 25 Kubikcentim. Wasser aus einer Messingblase schnell 185 Kubikcentim. Destillat abgetrieben. Von diesem, auf das ursprüngliche Volum verdünnten Destillat werden 25 Kubikcentim. innerhalb etwa 5 Minuten in ein kleines Becherglas unter lebhaftem Umrühren in 15 Kubikcentim. conc. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,8436) laufen gelassen und nach mindestens 3 Stunden mit den Typen verglichen. Propylalkohol wird nicht von der Schwefelsäure gefärbt, was vielleicht darauf beruht, dass derselbe in Gleichheit mit Sprit zu den normalen Alkoholen zählt. Die Aldehydreaction ist ganz verschieden von jener der Fuselöle. Uebrigens findet sich Acetaldehyd in den durch Colonnenapparate gereinigten Spriten mit wenigen Tausendstel Proc., im Rohbranntwein gar nicht, und in kalt gereinigten, kohlefiltrirten Spriten zu 0,017 Proc. — Aldehyd zu 0,02 Proc., in reinem Aethylalkohol von der Stärke des Branntweins (46 Proc.) aufgelöst, gibt mit Schwefelsäure nicht merkbare Reaction, hat aber in hohem Grade die Eigenschaft, die Farbenreaction des Amylalkohols zu verstärken, so dass ein Aldehydgehalt, der an sich zur Bestimmung zu klein ist, bedeutende Irrthümer bei der Bestimmung des Amylalkohols — und daher auch der Fuselöle — veranlassen kann.

E. Sell[1]) berichtet eingehend über die im Gesundheitsamte namentlich von C. Windisch ausgeführten Untersuchungen über die Prüfung von Trinkbranntwein auf Fuselöl. — Die Geruchsproben von Otto (J. 1866. 469) und Hager (J. 1881. 822) erwiesen sich als unbrauchbar, ebenso die Schwefelsäureprobe nach Savalle (J. 1887. 1063) und das Verfahren von Uffelmann (J. 1886. 839). Das Verfahren von Jorissen (J. 1881. 822), welcher 10 Kubikcentim. Spiritus mit 10 Tropfen Anilin und 2 bis 3 Tropfen Salzsäure versetzt, zeigt nur Furfurol an. — Besser ist das Verfahren von Röse (J. 1884. 1033),

1) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte (Berlin, Julius Springer, 4. Bd.); Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *584.

welcher den Branntwein mit Chloroform ausschüttelt. Die von ihm verwendete Röhre hat bei einer Gesammtlänge von 45 bis 60 Centim. einen Rauminhalt von 175 bis 180 Kubikcentim. Die Theilung in $^1/_5$-Kubikcentim. erstreckt sich von 20 bis 45 Kubikcentim. Herzfeld verbesserte den Apparat dahin, dass, wie Fig. 214 zeigt, von 20 bis 26 Kubikcentim. in 0,05 Kubikcentim. getheilt ist, so dass man bis auf 0,01 Kubikcentim. genau ablesen kann. — Der Versuch mit letzterem Apparate wurde in folgender Weise ausgeführt: Nachdem mehrere Bestimmungen das spec. Gew. 0,96564, welches nach den Hehner'schen Alkoholtafeln 30 Volumprocenten Alkohol entspricht, ergeben hatten, wurde der Schüttelapparat Fig. 214 in einen Glascylinder gesenkt, welcher Wasser von 15° enthielt, und bis zum ersten Theilstrich 20 der getheilten Röhre mit entwässertem und destillirtem Chloroform, das vorher in einem Kühlgefäss auf 15° abgekühlt und in einem Maassstandfläschchen mit Glasstöpsel ungefähr abgemessen war, gefüllt. Um die Wände des Apparates nicht mit Chloroform zu benetzen, wurde letzteres vermittels eines Glockentrichters mit langem Rohr, welches fast bis zum Boden des Apparates reichte, eingegossen; ein etwaiger Ueberschuss an Chloroform wurde mit einem langen Glasrohr herausgeholt. Als der untere Rand des Chloroform-Meniskus genau auf den Theilstrich 20 einstand, wurden 100 Kubikcentim. des vorher bereiteten 30volumprocentigen Alkohols, welche in einem Maasskolben bei 15° abgemessen und auf dieser Temperatur erhalten worden waren, in den Schüttelapparat eingefüllt. Hierbei wölbt sich der Meniskus des Chloroforms nach oben. Die beiden Flüssigkeiten, Chloroform und Alkohol, bilden zwei scharf getrennte Schichten. Darauf wurde 1 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,2857 spec. Gew. zugegeben und der Apparat mit einem Korkstopfen geschlossen. Derselbe wurde aus dem Kühlcylinder herausgenommen, umgekehrt, so dass die gesammte Flüssigkeitsmenge in die Birne floss und 150mal kräftig geschüttelt, wieder in die ursprüngliche Lage gebracht und in den Kühlcylinder eingesenkt. Aus der milchigen Emulsion, welche beim Schütteln entsteht, sondert sich schon nach einigen Sekunden das Chloroform ab und sinkt in grossen Tropfen auf den Boden des Gefässes. Unterlässt man den Zusatz der Schwefelsäure, so dauert es längere Zeit, bis sich die Flüssigkeiten getrennt haben. Einzelne Tropfen des Chloroforms bleiben häufig an den Wänden hängen und schwimmen auf der Oberfläche des Alkohols; dreht man indess den Apparat, während er in dem Kühlcylinder schwimmt, häufig um seine

Fig. 214.



Verticalaxe, so sinken die Tröpfchen Chloroform innerhalb höchstens 5 Minuten zu Boden und vereinigen sich mit dem übrigen Chloroform. Das Wasser des Kühlgefässes wurde während des ganzen Versuches auf 15° gehalten. Bei der innigen Berührung während des Schüttelns hat das Chloroform so viel Alkohol gelöst, als es bei der Temperatur von 15° vermag; sein Volum ist daher grösser geworden und der Meniskus in der getheilten Röhre gestiegen. Nach etwa 10 Minuten wurde der jetzige Stand des Chloroform-Meniskus abgelesen. Da der letztere stets sehr flach, beinahe eben erscheint, ist ein sehr genaues Ablesen möglich. In dem bestimmten Beispiel hatte sich das Chloroform bei sechs verschiedenen, nach einander ausgeführten Ausschüttelungen von dem Theilstrich 20 bis zu 21,64 ausgedehnt. Für reinen 30volumprocentigen Alkohol ist also die relative Steighöhe 21,64, die absolute = 21,64 — 20 = 1,64. Bezeichnen wir die Steighöhe des reinen 30volumprocentigen Alkohols als die Basis der Steighöhen, so ist die Basis = 21,64. — Bezügliche Versuche ergaben dann, dass eine absolute Steighöhe von 0,01 Kubikcentim. einen Amylalkoholgehalt von 0,006631 Volumprocenten anzeigt. Darnach wurde folgende Tabelle berechnet:

Tabelle zur Ermittelung des Fuselölgehaltes.

Abgelesen Kubikcentim.	Vol.-Proc. Fuselöl	Abgelesen Kubikcentim.	Vol.-Proc. Fuselöl
21,64	0,	21,96	0,2122
21,66	0,0133	21,98	0,2255
21,68	0,0265	22,00	0,2387
21,70	0,0398	22,02	0,2520
21,72	0,05305	22,04	0,26524
21,74	0,0663	22,06	0,2785
21,76	0,0796	22,08	0,2918
21,78	0,0928	22,10	0,3050
21,80	0,1061	22,12	0,3183
21,82	0,1194	22,14	0,3316
21,84	0,1326	22,16	0,3448
21,86	0,1459	22,18	0,3581
21,88	0,15914	22,20	0,37134
21,90	0,1724	22,22	0,3846
21,92	0,1857	22,24	0,3979
21,94	0,1989	22,26	0,4111
		22,28	0,4244

Die Untersuchung von Branntwein wird nun in folgender Weise ausgeführt: Man misst in einem Messkolben bei 15° genau 200 Kubikcentim. des zu untersuchenden Branntweins ab und giesst diese in einen geräumigen Destillationskolben, der mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Es empfiehlt sich, auf den Destillationskolben ein Kühlrohr aufzusetzen, um ein Ueberkochen zu vermeiden, und ferner das

Kühlrohr in eine nicht zu enge Capillare enden zu lassen. Darauf wird dem Branntweine eine geringe Menge Kalilauge zugesetzt und etwa $^4/_5$ der Flüssigkeit überdestillirt. — Bei der Destillation bleiben etwaige zugesetzte Farbstoffe, wie Zuckercouleur, und andere nicht flüchtige Stoffe des Branntweins zurück. Durch den Zusatz von Kalilauge werden nach Stutzer und Reitmair (J. 1886. 837) die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele in der Weise verändert, dass sie in Chloroform weniger löslich sind und die spätere Ausschüttelung demgemäss weniger beeinflussen; ausserdem werden durch das Alkali etwa vorhandene freie Säuren gebunden und Säureester verseift. Versuche mit einem künstlich hergestellten fuseligen Alkohol mit bestimmtem Gehalt an Amylalkohol ergaben, dass in die ersten $^4/_5$ des Destillats aller Alkohol und alles Fuselöl übergehen. Auf den Zusatz von Kalilauge wird die Farbe der Branntweine stets dunkler; häufig werden sogar vollständig farblose Branntweine gelb gefärbt. Fast stets fällt dabei auch ein gallertartiger, flockiger Niederschlag aus; ist der Branntwein farblos, so gleicht derselbe dem Thonerdehydratniederschlag, den Kalilauge in Aluminiumsalzen hervorruft; ist der Branntwein gelb oder braun gefärbt, so gleicht der Niederschlag eher dem Eisenoxydhydratniederschlag. Die alkalisch-alkoholische Flüssigkeit pflegt mitunter stark zu schäumen und überzukochen; in einzelnen Fällen machte sich auch ein unliebsames Stossen bemerkbar. Um dies zu vermeiden, empfiehlt es sich, in den Destillationskolben einige Stücke Bimstein zu geben, welche eine ruhige und gleichmässige Dampfentwicklung bewirken. Als Vorlage dient der 200-Kubikcentim.-Kolben, in welchem der Branntwein abgemessen worden war. Ist die genügende Menge des Destillats übergegangen, so füllt man den als Vorlage dienenden 200-Kubikcentim.-Kolben bis zur Marke mit Wasser auf und kühlt nach tüchtigem Durchschütteln in einer Kühlwanne auf 15° ab. Hierauf wird bei 15° genau auf die Marke eingestellt und vermittels eines Reischauer'schen Pyknometers das specifische Gewicht bestimmt; aus den Hehner'schen Alkoholtafeln entnimmt man die dem specifischen Gewicht entsprechenden Alkoholprocente. Hat der vorliegende Branntwein mehr als 30 Vol.-Proc. Alkohol, so ergibt sich die Wassermenge, welche man zu 100 Kubikcentim. zuzusetzen hat, um den Branntwein 30volumproc. zu machen, direkt aus der Brix'schen Verdünnungstabelle. Ist der Branntwein dagegen alkoholärmer als 30 Proc., so muss man den Zusatz von absolutem Alkohol, der nöthig ist, um den Branntwein 30proc. zu machen, erst berechnen. Bezeichnen wir die Kubikcentimeter des zuzusetzenden absoluten Alkohols mit x, die gefundenen Volumprocente des Branntweins mit v, so gestaltet sich die Berechnung folgendermaassen:

100 Kubikcentim. des Branntweins enthalten v Kubikcentim. Alkohol; setzen wir nun zu diesen 100 Kubikcentim. noch x Kubikcentim. absoluten Alkohol, so enthalten die jetzt vorliegenden (100 + x) Kubikcentim. Flüssigkeit (v + x) Kubikcentim. Alkohol, denn v Kubikcentim. waren im Branntwein vorhanden und x Kubikcentim. sind zugesetzt worden. Da aber der Branntwein jetzt 30procentig sein

soll, so muss sich die Flüssigkeitsmenge zum Alkoholgehalt verhalten wie 100 : 30. Es ist also:

$$(100 + x) : (v + x) = 100 : 30; \quad x = \frac{300 - 10\,v}{7}$$

Zu 100 Kubikcentim. eines Branntweins von v Vol.-Proc. Alkohol sind demnach $\frac{300 - 10\,v}{7}$ Kubikcentim. absoluten Alkohols zu setzen, um ihn auf 30 Vol.-Proc. zu bringen.

Auch den Zusatz von Wasser zur Verdünnung eines stärkeren Branntweins auf 30 Vol.-Proc. kann man, wenn eine Verdünnungstabelle nicht vorhanden ist, leicht berechnen:

Ist v der Volumprocentgehalt des Branntweins und hat man x Kubikcentim. Wasser zuzusetzen, um den Branntwein 30procentig zu machen, so enthalten nach dem Zusatz die (100 + x) Kubikcentim. verdünnten Branntweins die ursprünglichen v Kubikcentim. Alkohol; da der Branntwein durch den Wasserzusatz 30procentig werden soll, so muss sich verhalten:

$$(100 + x) : v = 100 : 30.$$

$$x = \frac{10\,v - 300}{3}.$$

Um einem Alkohol von v Vol.-Proc. ($v > 30$) durch Wasserzusatz 30procentig zu machen, so hat man auf 100 Kubikcentim. desselben $\frac{10\,v - 300}{3}$ Kubikcentim. Wasser zu setzen. Die Contraction, die in beiden Fällen eintritt, ist hierbei nicht berücksichtigt.

Man lässt nun aus einer Bürette die berechnete Menge Wasser bez. absoluten Alkohol zufliessen, schüttelt tüchtig um und kühlt auf 15° ab. Da man gewöhnlich nicht unerhebliche Mengen Wasser zufügen muss, ist vorher das Destillat aus dem 200-Kubikcentim.-Kolben in einem anderen geräumigeren Kolben übergeführt worden. Stutzer und Reitmair begnügen sich mit einer Bestimmung des specifischen Gewichts; nachdem dieselbe vorgenommen und das Wasser zugesetzt ist, beginnen sie alsbald mit der Ausschüttelung, im Vertrauen darauf, dass das bestimmte specifische Gewicht beim ersten Zusatze erreicht wird. Die im Gesundheitsamt gemachten Erfahrungen zeigten indess, dass eine zweite Bestimmung des specifischen Gewichts unerlässlich ist, da man nur in verhältnissmässig seltenen Fällen sofort das specifische Gewicht 0,96564 erzielt. Dies ist auch bei dem sorgfältigsten Arbeiten leicht verständlich, denn alle Branntweine enthalten neben Alkohol und Wasser noch andere Bestandtheile, die bei der Destillation mit dem Alkohol übergehen und das specifische Gewicht beeinflussen. Dasselbe gibt uns deshalb nicht genau den Alkoholgehalt des Branntweins an, da die Hehner'schen Tafeln nur für reinen verdünnten Alkohol berechnet sind. Daher ist auch der Wasserzusatz, den man der Brix'schen Verdünnungstafel entnimmt, nicht genau richtig und es ist geradezu Zufall, wenn man beim ersten Wasserzusatz das gewünschte specifische Gewicht erreicht. Andererseits ergaben aber in dieser Richtung angestellte Versuche, dass das specifische Gewicht bez. der Alkoholgehalt von grossem Einfluss auf das Resultat der Ausschüttelung ist. Ein Alkohol von 30,1 Proc. ergab eine um

0,03 Kubikcentim. höhere Steighöhe als 30proc., ein 29,9proc. Alkohol eine um 0,03 Kubikcentim. niedrigere Steighöhe als 30proc.; eine Differenz von ± 0,1 Proc. im Alkoholgehalt erzeugt daher eine Differenz der Steighöhe von ± 0,03 Kubikcentim. — Nach dem Umschütteln und Abkühlen bestimmt man somit zum zweiten Male das specifische Gewicht; der sich aus letzterem ergebende Alkoholgehalt weicht selten mehr als ± 0,05 Proc. von 30 Proc. ab. Man gibt jetzt die noch nöthige Wasser- bez. Alkoholmenge zu, um das specifische Gewicht 0,96564 zu erreichen und kann nun, da der Zusatz äusserst gering ist, von einer Controlbestimmung des specifischen Gewichts absehen. Mit dem jetzt vorliegenden Branntwein vom specifischen Gewicht 0,96564 (welcher also streng genommen nicht genau 30 Vol.-Proc. Alkohol hat) macht man in der S. 1063 beschriebenen Weise zwei Ausschüttelungen. — Nach der Ausschüttelung bildet sich manchmal an der Berührungszone des Alkohols und des Chloroforms ein Häutchen, welches beim Ablesen der Steighöhe störend wirkt. Dieser Uebelstand lässt sich vermindern, wenn man den Apparat, während er im Kühlcylinder schwimmt, wiederholt um seine senkrechte Achse dreht und umherwirbelt; das Häutchen und einzelne Luftblasen steigen dann an die Oberfläche des Alkohols. Da bei dem Schütteln der Apparat mit Dämpfen des leicht flüchtigen Chloroforms gefüllt wird, lüftet man zweckmässig nach dem Schütteln auf einen Augenblick den Korkpfropfen des Apparates, um den inneren Druck zu beseitigen. Bei dem Umherwirbeln des Apparates im Kühlcylinder wird der erstere, besonders der birnförmige Ansatz, leicht durch Anstossen an die Wände des Cylinders zertrümmert; es empfiehlt sich daher, den oberen Theil der Innenwände des Cylinders mit Filz zu bekleiden. — Hat man die Steighöhe des Chloroforms abgelesen, so entnimmt man aus der für das Chloroform aufgestellten Tabelle den entsprechenden Fuselgehalt. Ist der Ausschüttelung, wie das immer der Fall ist, wenn das Branntweindestillat nicht zufällig das specifische Gewicht 0,96564 hat, eine Verdünnung mit Wasser bez. ein Alkoholzusatz voraufgegangen, so bedarf der Fuselgehalt noch einer Umrechnung.

Es sei: f = dem aus der Tabelle genommenen Fuselgehalt, a = der Anzahl der Kubikcentimeter Wasser bez. Alkohol, die zu 100 Kubikcentim. des Destillats zugesetzt werden mussten, um das specifische Gewicht 0,96564 zu erzielen. Die f Kubikcentim. Fuselöl sind in 100 Kubikcentim. der (100 + a) Kubikcentim. Flüssigkeit enthalten; bezeichnen wir daher die Anzahl der Kubikcentim. Fuselöl in den (100 + a) Kubikcentim. mit x, so muss sich verhalten:

$$100 : f = (100 + a) : x$$

$$x = \frac{f\,(100 + a)}{100}.$$

Die (100 + a) Kubikcentim. verdünnten Branntweins entsprechen aber 100 Kubikcentim. des ursprünglichen Destillats; die 100 Kubikcentim. Fuselöl in den (100 + a) Kubikcentim. des verdünnten Destillats entstammen demnach aus 100 Kubikcentim. des Branntweins, d. h. x ist der Volumprocentgehalt des Branntweins an Fuselöl.

Es wurde nun festgestellt, welche Wirkung die sonstigen, im Trinkbranntwein vorkommenden Stoffe auf die Steighöhe haben. Nachfolgende

Tabelle zeigt diese Volumvermehrung vor (I) und nach der Destillation (II) mit Kalilauge, Amylalkohol = 100 genommen:

	I	II
Anisöl	—20	—10
Kümmelöl	—27	—13
Pfefferminzöl	—33	—23
Kassiaöl	40	—13
Wachholderbeeröl	—13	—13
Citronenöl	0	0
Pomeranzenschalenöl	0	0
Fenchelöl	0	0
Acetaldehyd	27	0
Paraldehyd	60	60
Furfurol	87	13
Aethylacetat	33	0
Amylacetat	47	73
Nitrobenzol	40	13
Acetal	63	33
Cognacöl	60	—40
Amylalkohol	100	100
Normalbutylalkohol	57	57
Isobutylalkohol	50	50
Secundärbutylalkohol	32	32
Tertiärbutylalkohol	13	13
Normalpropylalkohol	33	33
Isopropylalkohol	13	13
Rohes Fuselöl	90	90

In den Mengen, wie sie die gewöhnlichen Branntweine enthalten, beeinflussen somit die ätherischen Oele die Steighöhe des Chloroforms entweder gar nicht, wie Pomeranzenöl, oder nur in geringer Weise, indem z. B. 0,05 Vol.-Proc. Pfefferminzöl nur 0,017 Vol.-Proc. Fuselöl verdecken. Da ferner Amylalkohol am schädlichsten ist, so empfiehlt es sich, den Fuselölgehalt auf Amylalkohol zu berechnen, so dass z. B. 2 Th. Isobutylalkohol für 1 Th. Amylalkohol in Rechnung gestellt werden. Bei den Versuchen ist streng auf Innehalten der Temperatur von 15° zu halten, da sonst ganz falsche Zahlen erhalten würden. Ebenso ist das specifische Gewicht von 0,96564 genau zu halten. — Das Capillarimeter von Traube, wie es von Marquart in Bonn geliefert wird, besteht aus einem engen Glasrohr auf Milchglasscale. Der Fuselgehalt des 20proc. Branntweins wird durch die Steighöhe desselben bestimmt. Die Handhabung ist zwar bequem, die sonstigen Bestandtheile des Branntweins haben aber einen viel grösseren Einfluss auf die Steighöhe, sowohl vor als nach der Destillation mit Kali, wie bei dem Chloroformverfahren. Auch die Versuche mit dem sogen. Stalagmometer (J. 1887. 1064) ergaben, dass das Chloroformverfahren, in der S. 1063 beschriebenen Weise ausgeführt, unzweifelhaft den Traube'schen Vorschlägen vorzuziehen ist.

Von den im Gesundheitsamte untersuchten 265 Branntweinen hatten die 2 Zwetschen- und 5 Tresterbranntweine hohe Fuselgehalte; von den übrigen 258 Branntweinproben hatten:

kein Fuselöl	33 Proben	= 12,8 Proc.
bis zu 0,05 Vol.-Proc. Fuselöl . .	51	= 19,8
von 0,05 bis 0,10 Vol.-Proc. Fuselöl	55	= 21,3
„ 0,10 „ 0,15 „ „	37	= 14,3
„ 0,15 „ 0,20 „ „	45	= 17,4
„ 0,20 „ 0,25 „ „	27	= 10,6
„ 0,25 „ 0,30 „ „	6	= 2,3
„ 0,30 „ 0,50 „ „	4	= 1,5

Unter 0,10 Vol.-Proc. Fuselöl hatten demnach 139 Branntweine = 53,9 Proc., also mehr als die Hälfte. Die 2 ausser Betracht gelassenen Zwetschenbranntweine hatten in 100 Th. Flüssigkeit 0,228 bez. 0,307 Vol.-Proc. Fuselöl, die 5 Trester- bez. Hefenbranntweine zeigten 0,212, 0,36, 0,439, 0,512 und 0,582 Vol.-Proc. Fuselöl in 100 Th. Flüssigkeit. — Von den 258 Branntweinen hatten auf 100 Vol.-Proc. Alkohol berechnet:

kein Fuselöl	33 Proben	= 12,8 Proc.
bis zu 0,10 Vol.-Proc. Fuselöl . .	38	= 14,7
von 0,10 bis 0,20 Vol.-Proc. Fuselöl	46	= 17,8
„ 0,20 „ 0,30 „ „	30	= 11,8
„ 0,30 „ 0,40 „ „	34	= 13,2
„ 0,40 „ 0,50 „ „	39	= 15,1
„ 0,50 „ 0,60 „ „	24	= 9,5
„ 0,60 „ 0,80 „ „	11	= 4,2
über 0,80 „ „	3	= 1,1

Unter 0,3 Vol.-Proc. Fuselöl auf 100 Vol.-Proc. Alkohol berechnet hatten demnach 147 Proben = 57,1 Proc. Die Zwetschenbranntweine zeigten 0,379 bez. 0,535, die Tresterbranntweine 0,378, 0,696, 0,736 0,948 und 1,177 Vol.-Proc. Fuselöl auf 100 Vol.-Proc. Alkohol berechnet. — Beziehungen zwischen dem Fuselgehalt und dem Preis der Branntweine sind nicht vorhanden.

Cognac ist nach Elsner[1]) lediglich ein Destillationsprodukt des Weines.

Zur Unterscheidung der natürlichen Branntweine von Kunstgemischen destillirt X. Rocques[2]) 0,5 Liter der betreffenden Proben aus einem Kolben, welcher einen Lebel und Henninger'schen Aufsatz trägt. Der Vorgang dauert 1½ Stunden; die Destillate sollen Tropfen um Tropfen überfliessen. Man fing 9mal je 50 Kubikcentim. auf, vermerkte die Temperaturen und prüfte jeden dieser Antheile mit Rosanilinbisulfit, Anilinacetat, concentrirter Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und ammoniakalischem Silbernitrat. Die Ergebnisse sind durch Curven dargestellt, welche in allen Fällen bei den Kunstgemischen einen schwächeren Verlauf zeigen, als bei den Naturbranntweinen; die gleichen Curven verschiedener Proben der letzteren stimmen genau mit einander überein. — Rocques bestimmte ausserdem den Gehalt an Alkohol, Extract, Säure (berechnet als H_2SO_4) und Furfurol

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 380.
2) Bullet. soc. chim. 50 S. 157.

der Proben. — Cognac. 3 Natur- und 1 Kunstprodukt enthielten im Liter:

	Natürlicher Cognac von Château des Andreaux (Charente)			Künstlicher Cognac
	1836	1848	1875	
Alkohol . . Vol.-Proc.	47,5	51,5	60	50
Extract . . . Grm.	4,90	3,30	1,30	1,02
Säure . . . Grm.	0,73	0,78	0,54	0,12
Furfurol . . Milligrm.	56	45	40	Spur

Das 3., 4., 5. und 6. Destillat des natürlichen Cognacs gibt, mit Schwefelsäure versetzt, eine rosa Färbung, welche bei dem Erhitzen roth und dann gelbbraun wird. Die beiden ersten Antheile riechen nach Aldehyd, die 3 folgenden nur nach Alkohol. Das Bouquet befindet sich in dem 6. und 7. Theil, der 8. und letzte ist trübe mit brenzlichem Geruche. Der Aldehyd- und Furfurolgehalt ist ziemlich gross (vgl. S. 976).

Weinträberbranntwein:

	Natürlicher Branntwein von			Künstlicher Branntwein
	Beaune (Côte d'Or)	Bourgogne frisch	Bourgogne alt	
Alkohol . . Vol.-Proc.	52	49	49,4	50,1
Extract . . . Grm.	0,30	0,30	0,30	0,08
Säure . . . Grm.	0,18	0,29	0,29	Spur
Furfurol . . Milligrm.	Spur	14,5	1,6	Spur

Mit den im Handel vorkommenden Stoffen und Essenzen kann keine den natürlichen Träberbranntweinen ähnliche Mischung hergestellt werden. Man begnügt sich damit, dieselben zu verschneiden und nennt sie dann „esprits marés". — Den geringen Furfurolgehalt setzt Rocques auf Rechnung der in Bourgogne üblichen Destillation mit Hilfe von Dampf. — Ciderbranntwein. Ein Naturprodukt ergab:

	Branntwein v. Saint-Quen-du-Mesnil-Oge v. 1875
Alkohol, Vol.-Proc. . .	64
Extract	1,10 Grm.
Säure	0,44 „
Furfurol	6 Milligrm.

Künstlich wird derselbe nicht hergestellt; man begnügt sich auch hier mit dem Verschneiden. Der erste Antheil enthält das Aldehyd, die drei folgenden haben reinen Alkoholgeruch, das Bouquet befindet sich hauptsächlich bei dem 6. Destillat. Die beiden letzten sind trübe und brenzlich. — Kirschwasser. Die künstliche Herstellung ist so allgemein, dass von 100 Handelssorten nur 5 wirklich Kirschbranntwein enthalten (J. 1887. 1069).

Rum:

		Natürl. Rum	Künstl. Rum
Alkohol,	Vol.-Proc.	50,6	49,3
Extract	Grm.	3,30	1,60
Säure	Grm.	1,02	0,05
Furfurol	Milligrm.	20	Spuren

Der allergrösste Theil der Handelswaare ist künstlich aus Weingeist, käuflichen Auszügen u. dgl. hergestellt.

Branntweinuntersuchung. Verfährt man nach den Angaben von Amthor, um Caramel in Branntwein nachzuweisen, so lässt nach J. H. Long[1]) der nach dem Zusatz von Paraldehyd entstehende braungelbe Niederschlag nicht immer auf einen Caramelzusatz schliessen, da sämmtliche Branntweine, welche längere Zeit in innen verkohlten Fässern aufbewahrt sind und dadurch Extractivstoffe aufgenommen haben, nach 24 Stunden denselben Niederschlag ergeben, sobald sie auf $^1/_3$ ihres Volums eingedampft und mit Paraldehyd versetzt sind.

Zur Bestimmung des Rohrzuckergehaltes von Likören u. dgl. ist nach F. Rathgen[2]) zunächst erforderlich, dass man die wässerige Lösung mit etwas Kupfervitriol und Natronlauge erwärmt. Zeigt sich kein oder nur ein geringer Niederschlag von Kupferoxydul, so kann ohne weiteres polarisirt werden, andernfalls, d. h. bei Gegenwart grösserer Mengen von Invertzucker oder Traubenzucker, ist das Clerget'sche Inversionsverfahren anzuwenden. Zu diesem Zwecke entnimmt man von den 100 Kubikcentim. Lösung, welche aus der abgewogenen Menge Material hergestellt waren, mittels einer 50-Kubikcentim.-Pipette die Hälfte und verwendet diese zur direkten Polarisation, nöthigenfalls unter vorheriger Behandlung mit Klärmitteln. Die im 100-Kubikcentim.-Kölbchen verbleibende Flüssigkeit wird mit 5 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure versetzt, 15 Minuten lang im Wasserbade auf 67 bis 70° erwärmt, sodann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt und mit Wasser auf 100 Kubikcentim. verdünnt. Bei dem Polarisiren der invertirten Lösung ist die Temperatur t zu bestimmen. Bezeichnet dann A die Ablenkung der ursprünglichen Lösung, B diejenige nach der Inversion, beide bezogen auf 2 Decim. Rohrlänge und 26,048 Grm. angewandter Substanz, so berechnet sich der Procentgehalt an Rohrzucker R aus der bekannten Formel von Clerget (S. 936). — Bei den Likören gibt man gewöhnlich die Anzahl Gramme Zucker an, welche in 1 Liter derselben enthalten sind. Zur Ausführung des Inversionsverfahrens wird dann nicht abgewogen, sondern ein bestimmtes Volumen V (25 oder 50 Kubikcentim.) des Likörs abgemessen und in 100 Kubikcentim. Lösung übergeführt. Aus den mit dieser Flüssigkeit vor und nach der Inversion vorgenommenen Polarisationen ergibt sich dann der Rohrzuckergehalt mittels der Formel:

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 125.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 434.

$$\text{Gramme Rohrzucker im Liter: } r = \frac{26048\,(A-B)}{(142{,}4-{}^1/_2\,t)\,V}.$$

Hält man, wie es bei des Verf's. Versuchen meistens geschehen ist, die Temperatur der invertirten Flüssigkeit auf 20°, so vereinfacht sich die Formel zu $r = 196{,}7\,(A-B):V$. Hierbei ist immer vorausgesetzt, dass die Ablenkungen A und B auf die Rohrlänge von 2 Decim. bezogen werden. — In gewissen Fabrikaten, wie mit Zucker eingemachten Früchten, Fruchtgelées, Marmeladen u. s. w., sowie auch in den Fruchtlikören wird von dem bei der Herstellung zugesetzten Rohrzucker schon anfangs ein Theil durch die vorhandenen Pflanzensäuren in Invertzucker übergeführt, und diese Umwandlung schreitet bei dem Lagern der Waare immer weiter fort. Die Analyse nach dem Clerget'schen Verfahren und die Berechnung liefern den Gehalt an Rohrzucker, welcher zur Zeit der Untersuchung noch vorhanden ist. Wünscht man dagegen die ursprünglich in die Fabrikate gebrachte Menge Rohrzucker zu wissen, so lässt sich dieselbe ebenfalls berechnen, und zwar aus der für die invertirte Lösung gefundenen Linksablenkung B, wobei jedoch vorausgesetzt werden muss, dass anfangs kein Invertzucker in der Waare enthalten war. Auf Grund der Beobachtung, dass eine Lösung von 26,048 Grm. Rohrzucker zu 100 Kubikcentim. nach der Inversion eine Linksablenkung von $42{,}4-{}^1/_2\,t$ Graden im 2-Decim.-Rohr und bei der Temperatur t gibt, muss die einer anderen Ablenkung B entsprechende Rohrzuckermenge $= (26{,}048\,B):(42{,}4-{}^1/_2\,t)$ sein, und hat man von dem untersuchten Material 26,048 Grm. angewendet, so folgt der ganze ursprüngliche Procentgehalt an Rohrzucker R_1 aus:

$$R_1 = (100\,B):(42{,}4-{}^1/_2\,t).$$

Für $t = 20^0$ wäre $R_1 = 3{,}086\,B$.

Bei Likören findet man auf gleiche Weise die ursprünglich in 1 Liter enthalten gewesene Anzahl Gramme Rohrzucker r_1 durch die Formel:

$r_1 = \frac{26048\,B}{(42{,}4-{}^1/_2\,t)\,V}$, worin V die Anzahl von Kubikcentimetern Likör bedeutet, welche auf 100 Kubikcentim. Lösung gebracht worden waren. Für $t = 20^0$ ist $r_1 = 804\,B:V$.

Bezüglich der für die Polarisation herzustellenden Lösungen der Conditorwaaren ist zu bemerken, dass bei Fabrikaten, welche zum grössten Theil aus Rohrzucker bestehen, dieselben nach dem Abwägen direkt in den Maasskolben gebracht werden können. Bei solchen dagegen, welche einen grösseren, in Wasser unlöslichen Rückstand hinterlassen, ist die Flüssigkeit von diesem zu filtriren und durch gutes Auswaschen zu trennen. Je nach der Menge des erhaltenen Filtrats muss dasselbe schliesslich mit Wasser auf 100 oder 200 Kubikcentim. verdünnt werden. In den weitaus meisten Fällen sind die hergestellten Lösungen jedoch nicht klar genug, um zur Polarisation verwendet werden zu können. Als Klärungsmittel bewährte sich besonders wässriges Thonerdehydrat, hergestellt durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurer

Thonerde mit Ammoniak, sorgfältiges Auswaschen und Vertheilung des Thonerdehydrats in Wasser bis etwa zum Syrup. 2 bis 3 Minuten langes kräftiges Schütteln genügte stets, um nach dem Filtriren eine vollkommen klare Lösung zu erhalten. Bleiessig und Alaun wurde nur bei der Chocolade neben Thonerdehydrat angewendet. Gefärbte Flüssigkeiten sind durch Schütteln mit Blutkohle zu klären.

Ist ein Likör invertzuckerfrei, so kann er direkt polarisirt werden, da die Gegenwart von Alkohol keinen Einfluss auf die optische Drehung ausübt. Gefärbte Liköre werden mit Blutkohle geklärt. Bedeutet A die auf 2 Decim. Rohrlänge bezogene Ablenkung, so ergeben sich die Anzahl Gramme Rohrzucker r im Liter aus: $r = 2{,}6048\,A$. — Wenn, wie es bei den meisten Likören der Fall ist, dieselben alkalische Kupferlösung in mehr oder minder starkem Grade reducirten, so musste die Inversion angewendet werden. Hierbei kam vor Allem in Betracht, ob die Gegenwart des Alkohols nicht etwa einen Einfluss auf das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers ausübt. Zwei kurze Versuchsreihen zeigten, dass die Linksdrehung einer Invertzuckerlösung um so kleiner wird, je mehr man den Alkoholgehalt der letzteren steigert.

Gramme Invertzucker in 100 Kubikcentim. Lösung		Beobachtete Ventzke'sche Grade für 2 Decim. bei einem Alkoholgehalt von				
		10 Kubikc.	20 Kubikc.	30 Kubikc.	40 Kubikc.	50 Kubikc.
I.	5	— 5,54	— 4,75	— 4,08	— 3,70	— 3,41
II.	2	— 2,24	— 1,89	— 1,69	— 1,52	— 1,40

Da hiernach sowohl die direkte Polarisation als auch diejenige nach der Inversion durch den Alkoholgehalt beeinflusst würde, so muss der letztere stets entfernt werden. Man dampft 25 oder besser 50 Kubikcentim. des Likörs in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis ungefähr zur Hälfte ein, wobei, wenn derselbe sauer reagirt, mit wenigen Tropfen Ammoniak neutralisirt werden muss. Bei gefärbten Likören wird sodann 0,5 Grm. Blutkohle nebst einigen Kubikcentimetern Thonerdebrei zugesetzt und noch einige Zeit digerirt. Schliesslich filtrirt man in einen 100-Kubikcentim.-Kolben, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und verdünnt das Filtrat bis zur Marke. Die eine Hälfte der Flüssigkeit wird sodann zur direkten Polarisation verwandt, die andere invertirt.

Milch und Butter.

Als Milchconservirungsmittel wird von G. Dangers[1]) das Saccharin empfohlen. (Doch wohl mehr Verfälschung.)

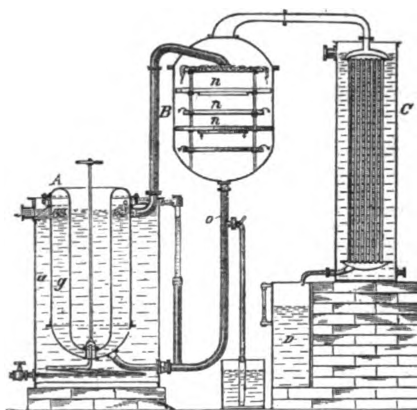
Zur Herstellung von Milchpulver wird nach J. Carnrick (D. R. P. Nr. 41 988) abgerahmte Milch in einem mit Rührwerk, Wasser-

1) Milchztg. 1888 S. 433.

mantel und Absaugerohr versehenen Vacuumabdampfapparat bei einer Temperatur von 60 bis 70° bis zum Syrup eingedickt und unter weiterem Erwärmen auf 50 bis 55° und fortwährendem Rühren mit 30 bis 50 Proc. fein gepulvertem Rohrzucker versetzt und so lange behandelt, bis das Ganze eine trockene, körnige Beschaffenheit angenommen hat. An Stelle von Rohrzucker kann auch Traubenzucker, Milchzucker oder trockenes, vorher erzeugtes Milchpulver verwendet werden.

Der Apparat zum Eindampfen von Milch von E. Scherff (D. R. P. Nr. 45 225) setzt sich zusammen aus dem Milchkochgefäss *A* (Fig. 215), der Vacuumvorlage *B*, dem Condensator *C* und dessen Vorlage *D*. Die Milch wird in dem ringcylindrischen Gefäss *ag* durch Wasser, welches dasselbe innen und aussen umgibt, erhitzt, wodurch dieselbe ins Kochen geräth und nach den Vertheilungsböden *n* der Vacuumvorlage überschäumt. Hierbei werden die Dämpfe nach dem Röhrenkühler *C* gesaugt, in welchem sich dieselben niederschlagen und sich in der Vorlage *D* sammeln, während die eingedickte Milch durch Röhre *o* nach dem Milchgefässe zurückfliesst.

Fig. 215.



Die Haltbarkeit von Milchproben, welche zu späterer Untersuchung längere Zeit aufzubewahren sind, erreicht H. D. Richmond [1]) durch Zusatz von 0,5 Proc. Fluorwasserstoffsäure (gewöhnliches Handelsprodukt). Wenn auch das Caseïn im Augenblicke der Mischung gefällt wird, so genügt einiges Schütteln, um sofort wieder eine gute Emulsion herzustellen.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes von Milch mit dem sog. Laktokrit (J. 1886. 417) hat nach Angabe der Aktiengesellschaft Aktiebolaget Separator (D. R. P. Nr. 44 930) die Anwendung concentrirter Essigsäure die Erzeugung eines sehr scharfen, unangenehmen Geruches zur Folge, welcher sich leicht der in der Meierei befindlichen Milch mittheilt und ausserdem den die Milchuntersuchung Vornehmenden häufig für kurze Zeit gegen andere Gerüche unempfindlich macht. Ferner greift die concentrirte Essigsäure die Haut stark an. Diese Uebelstände werden dadurch vermieden, dass man die Essigsäure durch Milchsäure oder durch Aethylschwefelsäure ungefähr in gleichem Verhältniss ersetzt, wobei ausserdem noch genauere Resultate erzielt

1) Analyst 1889 S. 2.

werden, weil bei dem Gemisch von Milchsäure und Schwefelsäure oder von Aethylschwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure eine Auflösung des Butterfettes gar nicht oder in nicht merkbaren Mengen stattfindet. (Vgl. J. 1887. 1084.)

Bestimmung des Fettes in Milch. Wenn nach F. G. Short[1]) Mischung von Milch und starkem Alkali eine Zeit lang auf 100° erhitzt wird, so wird das Fett verseift und das Caseïn löslich gemacht. Nach zweistündigem Erhitzen hat das Gemisch eine braune Farbe angenommen. Auf Zusatz von Säure werden die Fettsäuren abgeschieden und steigen nach oben, während Caseïn u. dgl. Stoffe erst gefällt und dann gelöst werden. Die unlöslichen Fettsäuren können direkt gemessen werden und beträgt ihre Menge annähernd 87 Proc. des Gesammtfettes der Milch. (Vgl. J. 1887. 1085.)

Beim Soxhlet'schen Milchprüfungsverfahren findet nach S. Weinwurm[2]) zwar eine Erhöhung des Fettgehaltes bei längerem Stehen der Aetherfettschicht statt, diese Erhöhung ist aber während der ersten 24 Stunden so gering, dass bei den Untersuchungen in der Praxis wohl kaum darauf Rücksicht zu nehmen ist. Hingegen steigert sich der Fettgehalt in den darauf folgenden Tagen und erreicht nach ungefähr 10 Tagen eine constante Grösse.

Die Fettbestimmung der Milch nach dem Verfahren von Soxhlet gibt nach Versuchen von J. Klein, verglichen mit Adam's Papierverfahren, zu niedrige Zahlen[3]). Soxhlet erklärte auf der Naturforscher-Versammlung in Köln, das Adam'sche Verfahren sei ungenau.

Die Fettbestimmung in Buttermilch nach Soxhlet's aräometrischem Verfahren gab nach J. Sebelien[4]) oft ganz zufriedenstellende Uebereinstimmung mit der Gewichtsanalyse, aber auch Abweichungen bis 0,3 Proc.

Zur Bestimmung des Milchfettes lässt F. Gantter[5]) die Milch vom Holzzellstoff aufsaugen, trocknet und laugt in bekannter Weise das Fett aus.

Die Milchfettbestimmung bespricht ausführlich Br. Röse[6]). Er versetzt die Milch mit Ammoniak, schüttelt mit Aether und verdunstet einen Theil desselben.

Eine Milchwaage beschreibt A. L. Rousse (*D. R. P. Nr. 42964)[7]).

Nach Schreib[8]) findet ein Unlöslichwerden des Fettes beim Aufbewahren der eingetrockneten Milchproben nicht statt.

1) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 371.
2) Milchztg. 1888 S. 402.
3) Berichte d. Instit. Proskau 1887/88.
4) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 321.
5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 677.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *100.
7) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 275.
8) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 135.

Zur Bestimmung des Milchfettgehaltes nimmt W. Schmid[1]) ein Reagirglas von etwa 50 Kubikcentim. Inhalt, bringt genau gemessene 5 Kubikcentim. Rahm oder 10 Kubikcentim. Milch hinein, setzt 10 Kubikcentim. concentrirte Salzsäure zu, kocht unter Umschwenken, bis die Flüssigkeit dunkelbraun, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser ab, fügt 30 Kubikcentim. Aether zu, schüttelt um, lässt stehen, misst das Volum der Aetherlösung, pipettirt 10 Kubikcentim. davon heraus, verdunstet in einem gewogenen Porzellantiegel im Wasserbad unter Blasen, schliesslich bei 100° im Luftbad, wiegt und berechnet auf die ursprüngliche Menge der Aetherlösung.

In der 5. Jahresversammlung der Staats-Agriculturchemiker der Vereinigten Staaten von Nordamerika wurde beschlossen[2]), die Untersuchungsverfahren[3]) für Milch und Molkereiprodukte für das folgende Jahr unverändert beizubehalten. — Wiley macht darauf aufmerksam, dass von einigen Fabriken Apparate zur Milchverfälschung geliefert werden, in denen abgerahmte Milch künstlich mit fein zertheilten flüssigen Fetten gemischt wird.

Condensirte Milch untersuchte J. C. Shenstone[4]):

	I	II	III	IV
Wasser	30,3	24,8	26,4	26,8
Fett	4,7	4,7	11,5	10,6
Proteïne	12,6	12,4	12,6	11,1
Asche	2,1	2,4	2,1	1,9
Milchzucker . . .	15,3	15,7	14,4	14,2
Rohrzucker . . .	35,1	38,7	30,0	32,2

Abnutzung von Platinschalen, welche nur zum Bestimmen der Trockensubstanz und Asche von Milch benutzt wurden, bespricht P. Vieth[5]).

Milchproben, welche P. Vieth[6]) im Jahre 1887 bei fast 13 000 Analysen untersuchte, ergaben im Mittel folgende Zusammensetzung (s. Tabelle S. 1077).

Ausserdem wurden 171 Proben bei der Ankunft in der Stadt untersucht und dann dieselben Proben, nachdem die Wagen ihre Rundfahrt beendet hatten. In 2 Fällen war eine Fettzunahme von 0,32 bis 0,34 Proc. eingetreten, in 8 Fällen eine solche von 0,2 bis 0,3 Proc. und in 20 Fällen von 0,1 bis 0,2 Proc. — Abgerahmte Milch enthielt von 0,15 bis 0,40 Proc. Fett, nur in seltenen Fällen über 0,40.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 464.
2) Chemic. News 59 S. 7.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 211.
4) Analyst 1888 S. 222.
5) Analyst 1888 S. 122; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 453.
6) Analyst 1888 S. 46.

1887	Spec. Gew.	Fett	Nichtfett	Trocken-substanz
Januar	1,0324	3,77	9,14	12,91
Februar	1,0324	3,75	9,15	12,90
März	1,0325	3,69	9,17	12,86
April	1,0323	3,62	9,09	12,71
Mai	1,0324	3,75	9,13	12,88
Juni	1,0323	3,71	9,11	12,82
Juli	1,0318	3,66	8,98	12,64
August	1,0315	3,87	8,95	12,82
September	1,0318	4,12	9,07	13,19
October	1,0324	4,01	9,20	13,21
November	1,0325	4,01	9,23	13,24
Decemeber	1,0325	3,89	9,21	13,10
Mittel	1,0322	3,82	9,12	12,94

10 Butterproben ergaben die folgenden Analysen:

	Grenzwerthe:	Mittel:
Fett	82,57 bis 88,34	85,14
Wasser	9,54 „ 14,39	12,93
Proteïn	0,44 „ 1,26	0,90
Asche + NaCl	0,09 „ 3,15	1,03
Unlösliche Fettsäuren	87,40 „ 88,86	88,08

Zwei Proben Butterfett, welche 1 Jahr dem Licht und der Luft ausgesetzt waren und ein wachsartiges Aussehen erlangt hatten, enthielten 85,97 und 84,41 Proc. unlösliche Fettsäuren, während sie im normalen Zustand 88,33 und 87,61 Proc. enthalten hatten.

Vieth untersuchte auch einige andere Fette:

	Schmelzpunkt:	Unlösl. Fettsäuren:
Rindertalg	49°	95,23
Hammeltalg	49°	94,82
Schmalz	41°	95,04
Olivenöl		95,18

Eine Probe Cheddarkäse ergab: 38,31 Proc. Wasser, 29,13 Proc. Fett, 29,47 Proc. Caseïn u. dgl.; ausserdem 3,09 Proc. Asche und 0,37 Proc. Chlor. Diese Zahlen entsprechen einer normalen Zusammensetzung. Das Fett ergab jedoch bei weiterer Untersuchung 92,76 Proc. unlösliche Fettsäuren, ausserdem verbrauchte das Destillat von 2,5 Grm. 0,9 Kubikcentim. $^{1}/_{10}$-Normalalkalilösung zum Sättigen. Der Käse war demnach ein Kunstprodukt.

Die Salze der Milch und ihre Beziehungen zu dem Verhalten des Caseïns von F. Söldner[1]).

Cholerabacterien in Milch bleiben nach S. Kitasato[2]) lebend, bis die Milch stark sauer wird; in sterilisirte Milch gebracht

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 531.
2) Zeitschrift f. Hygiene 1888 S. 491.

lebten sie noch nach 3 Wochen. Durch 5 Minuten langes Kochen der Milch sterben die Cholerabacillen sicher ab.

Milchschleudern werden beschrieben [1]).

Zur ununterbrochenen Herstellung von Butter tritt nach Angabe der Aktiebolaget Separator (*D. R. P. Nr. 45 346) der Rahm von unten in das Butterfass ein und wird beim Aufsteigen in letzterem der Wirkung der Schläger ausgesetzt, welche mindestens 1000 Umdrehungen in der Minute machen. Oben fliesst das Gemisch von Buttermilch und Butterklumpen ununterbrochen ab.

Zur Herstellung von Butter will W. v. Döhn (*D. R. P. Nr. 42 804) Pressluft durch den Rahm treiben.

Einfluss der Concentration des Butterungsmaterials auf die in der Buttermilch zurückbleibende Fettmenge. Versuche von J. Sebelien [2]) ergaben:

	Concentrirter Rahm				Verdünnter Rahm			
	Fettgehalt des Rahmes Proc.	Fettgehalt der Buttermilch Proc.	Fett in der gewonnenen Buttermilch Kilogrm.	Procentgehalt des Rahmfettes, in der Buttermilch zurückgeblieben	Fettgehalt des Rahmes Proc.	Fettgehalt der Buttermilch Proc.	Fett in der Buttermilch aus einem Rahme gleich gross wie A Kilogrm.	Procentgehalt des Rahmfettes, in der Buttermilch zurückgeblieben
Gesäuerter Rahm	18,55	0,42	0,228	1,82	12,09	0,33	0,290	2,42
	19,51	0,32	0,155	1,33	12,82	0,36	0,275	2,38
	19,69	0,70	0,360	2,86	13,26	0,43	0,361	2,85
	20,29	0,51	0,270	2,08	13,70	0,44	0,376	2,86
	22,34	0,55	0,231	1,95	10,90	0,34	0,326	2,83
	22,3	0,37	0,142	1,28	11,00	0,30	0,271	2,47
Süsser Rahm	23,04	1,41	0,168	4,55	7,64	0,80	0,352	9,51
	23,15	1,15	0,136	3,67	7,71	0,80	0,350	9,47
	22,80	1,82	0,216	5,91	7,60	0,84	0,380	10,42
	19,4	1,42	0,202	5,78	10,00	0,95	0,306	8,49
	24,28	1,97	0,270	6,18	12,35	0,79	0,282	6,34
	21,41	1,68	0,200	5,84	10,62	1,01	0,283	8,32

Auf die Beschaffenheit der Butter hat nach C. J. v. Lookeren [3]) auch die Weide der Kühe Einfluss.

Butterfettanalyse. Nach E. v. Raumer [4]) spielt, entgegen der Wollny'schen Ansicht, die Kohlensäure bei der Butterfettanalyse eine kaum nennenswerthe Rolle. Arbeitet man nach Meissl rasch unter

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. *1157.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 321.
3) Milchztg. 1888 S. 364; 1889 S. 41.
4) Archiv f. Hygiene 1888 S. 407.

Anwendung von 14proc. alkoholischer Kalilauge und 2,5proc. Schwefelsäure, so erhält man dieselben Resultate wie nach Wollny.

Butteruntersuchung. R. Sendtner[1]) findet, dass sich das Meissl'sche Verfahren so verbessern lässt, dass es ebenso gut ist als das nach Wollny. Ob Margarine 4 oder 5 Proc. Butterfett enthält, lässt sich überhaupt nicht feststellen.

Zur Untersuchung von Butter verwendet W. F. Lowe[2]) ein Verfahren, welches aus dem Koettstorfer'schen und Reichert'schen zusammengesetzt ist. 2 Grm. des klaren Fettes werden in einer Flasche mit festgebundenem Stopfen auf dem Wasserbade mit 10 Kubikcentim. normaler alkoholischer Kalilauge verseift. Nachdem darauf der Alkohol entfernt ist, wird die Seife mit 50 Kubikcentim. Wasser gelöst und durch $^1/_2$ normale Schwefelsäure titrirt. Man berechnet das zum Verseifen der Gesammtsäuren verbrauchte Kaliumhydrat. — Nachdem darauf noch 25 Kubikcentim. der Schwefelsäure zugefügt sind, destillirt man 50 Kubikcentim. ab und bestimmt die flüchtigen Fettsäuren nach dem Filtriren des Destillats mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge und Phenolphtaleïn.

Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe. Nach A. Mayer[3]) hatte die Butter nach dem Füttern der Kühe mit Wiesenheu und Leinkuchen (I), eingesäuertem Gras und Leinkuchen (II), Runkelrüben, Heu und Leinkuchen (III), Weidegras (IV) und Klee (V) folgende Beschaffenheit:

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Flüchtige Säuren
I.	36,8 bis 40,5	23,0 bis 27,3	25,1 bis 29,6
II.	38,0 „ 40,0	25,7 „ 27,3	20,0 „ 26,9
III.	33,9 „ 37,2	22,2 „ 23,3	28,0 „ 33,5
IV.	32,9 „ 34,3	22,1 „ 23,9	27,2 „ 29,3
V.	32,5 „ 34,5	22,2 „ 25,3	26,4 „ 28,5

Nach H. N. Morse und W. M. Burton[4]) wird das trockene und filtrirte Fett bis zum Erstarren gut gerührt und 1 bis 2 Grm. davon mit 40 Kubikcentim. Kalilauge in einem Erlenmeyer'schen Kolben von etwa 250 Kubikcentim. Inhalt 20 Minuten lang auf dem Siedepunkt des Alkohols erhalten. Der Ueberschuss des Alkalis wird mit Säure titrirt (mit Phenolphtaleïn). Nun wird der Alkohol vollständig abdestillirt und die zurückbleibende Seife mit so viel Säure behandelt als nöthig ist, um alle Fettsäuren in Freiheit zu setzen. Die Flasche wird nun mit einem durchbohrten Stöpsel versehen, worin ein 5 Millim. weites und 400 Millim. langes Glasrohr steckt. Das obere Ende dieses Rohres ist abwärts gebogen und steht mit einem U-Rohr in Verbindung, worin sich

1) Archiv f. Hygiene 1888 S. 424.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 185.
3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 261; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 621.
4) Analyst 1888 S. 191.

etwas Wasser befindet. Die Flasche wird nun auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit klar ist, dann wird der Inhalt durch ein doppeltes nasses Filter filtrirt. Das Filtrat wird mit dem Inhalt des U-Rohres vereinigt und der Niederschlag so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat 1 Liter ausmacht. Man hat nun die löslichen von den unlöslichen Säuren getrennt und stellt die Menge des zu ihrer Neutralisation erforderlichen Alkalis fest:

	Proc. KOH	
	für unlösliche Säuren	für lösliche Säuren
1. Butter	86,57	13,17
2. Kokosnussöl, ungewaschen	91,95	8,17
3. Kokosnussöl, mit heissem Wasser gewaschen	92.43	7,42
4. Kokosnussöl, mit verd. Sodalösung gewaschen	92,33	7,45
5. Baumwollsamenöl	92,05	7,76
6. Oleomargarin	95,40	4,57
7. Schmalz	95,96	3,82
8. Rindertalg	96,72	3,40

Die Untersuchung von Butter bespricht R. Wollny[1]). — B. Röse[2]) ist mit der Darstellung nicht einverstanden; nach ihm werden etwa 12,5 Grm. des ausgeschmolzenen, vom Bodensatze abgegossenen und durch Papier klar filtrirten Fettes in ein tarirtes Maasskölbchen von 500 Kubikcentim. Inhalt eingewogen (auf 0,02 Grm. genau). Damit die ungefähr erforderliche Menge Fett, ohne den Hals des Kölbchens zu verschmieren, auf den Boden desselben gelange, bedient man sich zum Zweck des Einwägens der Probe vortheilhaft einer etwa 14 Kubikcentim. fassenden Pipette. — Nach dem Wägen fügt man, nachdem das Fett im Kolben wieder zum Schmelzen gebracht worden ist, ohne dass dasselbe sehr warm zu sein braucht, vermittels einer Voll-Pipette 50 Kubikcentim. einer doppelt normal alkoholischen Kalilösung unter stetem Umschwenken hinzu. Man verschliesst jetzt mittels eines Stöpsels, um Zutritt von Kohlensäure zu verhindern. Es tritt schon während des Einfliessens der Kalilösung theilweise Verseifung ein. Die ganze Masse wird im Zeitraum von 1 bis 2 Minuten fest. Um sicher vollständige Verseifung zu bewirken, wartet man vom Einfliessen der Kalilösung an gerechnet 5 Minuten und fügt alsdann die zur Zersetzung der gebildeten Seife erforderliche Schwefelsäuremenge hinzu (250 Kubikcentim.). — Sobald vollständige Zersetzung der Seife eingetreten ist, bemerkbar an dem Verschwinden der rothbraun gefärbten Seifeklümpchen, verdünnt man mit Wasser soweit, dass noch etwa ein Raum von 10 Kubikcentim. bis zur Marke übrig bleibt. Nach dem Abkühlen fügt man, um glatte Oberfläche zu bekommen und um Blasenbildung zu zerstören, 5 Kubikcentim. Weingeist hinzu,

1) Milchztg. 1888 S. 527 u. 548.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 376; 1889 S. 30.

füllt alsdann mit Wasser genau bis zur Marke auf und fügt noch eine dem Gewicht des angewandten Fettes gleichkommende Wassermenge hinzu, um den durch die Anwesenheit der unlöslichen Fettsäuren verursachten Raumfehler auszugleichen. Nach hinreichendem Durchschütteln, um gleichmässige Mischung zu erzielen, wird durch ein trockenes doppeltes Faltenfilter in ein Maasskölbchen von 250 Kubikcentim. Inhalt bis zur Marke filtrirt. Das Filtrat muss glänzend klar sein. — Der Kolbeninhalt wird alsdann in ein geräumiges Becherglas übergespült und mittels $^1/_{10}$-Normalkalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung austitrirt. Von dieser Zahl wird die beim blinden Versuch ermittelte Menge, die den Ueberschuss an Schwefelsäure darstellt, in Abzug gebracht. — Beim blinden Versuch ist unbedingt nöthig, genau dieselben Mengenverhältnisse einzuhalten, wie beim eigentlichen Experiment mit Butterfett. Aus Zweckmässigkeitsgründen empfiehlt sich deshalb zum Abmessen der Kalilösung in beiden Fällen dieselbe Vollpipette zu benutzen. — Da die alkoholische Kalilösung sich weniger leicht, als eine wässerige Lösung von den Glaswandungen trennt und da nach dem Ausfliessen des Pipetteninhaltes immer noch, je nach Form und Grösse der Ausflussöffnung, mehr oder weniger starkes Nachtropfen erfolgt, so thut man gut, beim Abmessen der Kalilösung in beiden Fällen nach dem Entleeren der Pipette noch eine bestimmte Anzahl Tropfen abzuwarten, um den durch unrichtiges Abmessen der concentrirten Lösung verursachten Fehler möglichst klein zu gestalten. Als Indicator dient Phenolphtaleïn. — Der sich schon bei mehrtägigem Stehen der alkoholischen Kalilösung bildende braunrothe Farbstoff hat für die Ausführung des Versuchs, oder für die Titrestellung Nichts zu bedeuten, denn derselbe ist nur in alkalischer Flüssigkeit löslich. Beim Uebersättigen mit Säure scheidet er sich in Flocken aus und bleibt beim Abfiltriren auf dem Filter zurück, beeinträchtigt also die Schärfe des Titrirens, oder das Stellen des Titres der Flüssigkeiten in keiner Weise. Die Filtrate zeigen nur einen schwach gelblichen Schimmer. — Bei der Bereitung der alkoholischen Kalilösung verwende man etwas mehr als die berechnete Menge Aetzkali zum Lösen in Alkohol. Das Lösen, welches immer einige Zeit in Anspruch nimmt, kann am besten in einem weiten durch Glasstöpsel verschliessbaren Glascylinder vorgenommen werden. Von den ungelöst bleibenden Antheilen, der Hauptsache nach kohlensaures Kali, trennt man am besten durch Abhebern, oder wenn man eine Saugpumpe zur Verfügung hat, besser durch Filtration mittels eines Glaswoll-Asbestfilters. Sollte die Lösung zu concentrirt sein, so verdünne man mit der ungefähr bemessenen Menge absolutem Alkohol. Zur Herstellung der Kalilösung ist unbedingt absoluter Alkohol zu verwenden, denn schon die Anwesenheit von nur 5 Proc. Wasser im Weingeist verlangsamt den Verseifungsprocess ungemein. Auch ist es im Interesse der vollständigen Verseifung nicht zulässig, eine Kalilösung von geringerer Stärke zu verwenden, denn die Verseifungsenergie der Kalilösung nimmt mit dem Grade der Verseifung ab. Die letzteren Fettantheile würden in diesem Falle eine Kalilösung von nicht

hinreichender Verseifungsfähigkeit vorfinden und dadurch der Zersetzung entgehen.

Für die Untersuchung von Butter sind vom amerikanischen Ackerbauministerium besondere Verfahren vorgeschrieben [1]).

Fleisch und dessen Conservirung.

Die Verwendung von Stärke zur Wurstfabrikation bespricht H. Trillich [2]). — Nach ferneren Untersuchungen desselben [3]) stellt „Coleman's Liebig's Extract of Meat and Malt Wine" nichts als einen stark salicylirten Portwein dar, der von Fleisch- und Malzextract nicht die geringste Spur enthält.

Um Pepton aus Fleisch herzustellen, erhitzt A. Clermont [4]) 20 Grm. zerhacktes Fleisch, 30 Grm. Wasser und 0,5 Grm. Schwefelsäure in einem geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 180° mit Hülfe eines Oelbades. Nach dem Erkalten wird der Inhalt, eine schwach braungefärbte Flüssigkeit, welche sich nur schwer filtriren lässt, zur Trockne verdampft, wobei sich ammoniakalische Dämpfe entwickeln, und mit Wasser wieder aufgenommen. Die Lösung lässt sich nun gut filtriren. Sie wird weder durch Salz-, Salpeter- noch Essigsäure gefällt, wohl aber durch Zusatz von Alkohol, Tannin, Quecksilber- und Platinchlorid. Clermont erhielt im Durchschnitt 4 Grm. Pepton aus 20 Grm. frischem Fleisch. — Erhitzt man das Fleisch in der angegebenen Weise nur mit Wasser, so entsteht eine schwach getrübte Flüssigkeit, welche sich noch eben filtriren lässt. Sie gibt mit Salpetersäure eine Fällung und enthält Syntonin, welches durch den Magensaft bei 35° leicht in Pepton übergeführt wird. (Vgl. J. 1887. 1095.)

Um Fleisch in Pepton überzuführen, versetzt V. Marcano [5]) das gehackte Fleisch mit Agavensaft und etwas des Pflanzengewebes.

Einwirkung der Kohlensäure auf die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen. C. Fränkel [6]) zeigt, dass trotz der entwicklungshemmenden, theilweise sogar keimtödtenden Wirkung der Kohlensäure dieselbe doch als fäulnisswidriges Mittel nicht zu verwerthen ist. Eine Abschwächung pathogener Bacterien durch die Kohlensäure kommt nicht zu Stande.

---

1) Chemic. News 57 S. 83; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 213.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 492.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 136.
4) Compt. rend. 105 S. 1022.
5) Compt. rend. 107 S. 117.
6) Zeitschrift f. Hygiene 1888 S. 332.

Kaffee, Thee, Cacao.

Kunstkaffeebohnen werden nach J. König[1]) den natürlichen Bohnen täuschend ähnlich aus Mehlteig hergestellt.

Kunstkaffeebohnen unterscheiden sich nach A. Stutzer[2]) dadurch von den echten Bohnen, dass sie in Aether sofort untersinken, während die echten Bohnen wegen ihres Fettgehaltes grösstentheils zunächst obenauf schwimmen. Wirft man Kaffeebohnen in eine heisse stark oxydirende Flüssigkeit (Königswasser, $HCl + KClO_3$ o. dergl.), so werden die echten Bohnen viel schneller entfärbt als die künstlichen. Bei Untersuchung von gebranntem Kaffee auf eine Beimengung von Kunstkaffee dürfte es sich empfehlen, zu einer vorläufigen Orientirung diese beiden Versuche auszuführen.

Das Glasiren der Kaffeebohnen durch Zuckerzusatz ist nach J. König[3]) verwerflich. — Dasselbe Verfahren wird von A. Stutzer und O. Reitmair[4]) besprochen.

Cacaofett schmilzt nach P. Graf[5]) bei 33,5 bis 34,5°; Schmelzpunktbestimmungen in an beiden Enden offenen Röhrchen geben zu niedrige Zahlen. Zur Bestimmung der freien Fettsäuren wurden 2 Grm. Fett in einem kleinen Kolben abgewogen, 30 Kubikcentim. verdünnter Alkohol und drei Tropfen Lackmustinctur hinzugefügt und in der Wärme unter bisweiligem kräftigen Umschütteln so lange Natriumphosphatlösung tropfenweise zugefügt, bis die ursprünglich rothe alkoholische Schicht eine schwach blaue Färbung angenommen hatte. Es ergab sich nach Abzug der zur Neutralisation einer gleichen Menge Alkohol erforderlichen Menge Natriumphosphatlösung, welche in diesem Falle 0,05 Kubikcentim. betrug, bei zweimaliger Titration ein Gebrauch von 0,35 Kubikcentim. der Lösung. Cacaofett enthält also wenig freie Fettsäure. — Zur Glycerinbestimmung wurden 2 Grm. Fett mit 0,5 Grm. Aetznatron, welches behufs schnellerer Verseifung in verdünntem Alkohol gelöst war, durch Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und der Alkohol durch weiteres Erhitzen vollkommen entfernt. Die so erhaltene Natronseife wurde in heissem Wasser gelöst, die klare Seifenlösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und die hierdurch abgeschiedenen festen Fettsäuren nach dem Abgiessen der glycerinhaltigen Flüssigkeit so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirte. Die glycerinhaltigen sauren Flüssigkeiten wurden vereinigt, filtrirt, genau mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Von dem hierbei erhaltenen, vollkommen trockenen Rückstande wurde nun durch mehrmaliges Ausziehen desselben mit einer Mischung aus 2 Th. absolutem

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 630.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 700.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 631.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 701.
5) Archiv der Pharm. 226 S. 831.

Alkohol und 1 Th. Aether das Glycerin getrennt, die ätheralkoholische Glycerinlösung in ein gewogenes Wägegläschen gebracht, der Aetheralkohol unter Anwendung gelinder Wärme verdampft und noch 2 Stunden lang im Wassertrockenschranke erwärmt. Der Glyceringehalt ergab sich zu 9,59 Proc. — Durch Verseifen von Cacaofett und Ausziehen mit Petroleumäther wurden geringe Mengen Cholesterin aufgefunden. Durch Verseifen, Ansäuern mit Schwefelsäure und Destilliren wurden geringe Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen. Eine höhere moleculare Säure als die Arachinsäure konnte nicht nachgewiesen werden und ist daher die Existenz der von Kingzett angedeuteten Theobromasäure ausgeschlossen. Ferner wurde durch die Magnesium- und Baryumbestimmungen das schon früher nachgewiesene Vorkommen der Oelsäure, ferner der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure in Form von Glyceriden im Cacaofett bestätigt.

Geröstete Cacaobohnen haben nach C. G. Bernhard[1]) nur etwa 3 Proc. Wasser, nehmen aber an der Luft wieder Wasser auf.

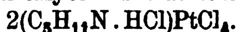
Zur Bestimmung des Zuckers in Chocolade werden nach Rathgen (S. 1072) 13,024 Grm. der geraspelten Chocolade, um die nachherige Benetzung mit Wasser zu erleichtern, mit Alkohol angefeuchtet, 30 Kubikcentim. Wasser zugesetzt und 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann giesst man durch ein Filter aus Nesseltuch und wäscht mit heissem Wasser nach. Die in einem Maasskolben von 100 oder 110 Kubikcentim. aufgefangene trübe Flüssigkeit wird behufs Klärung zuerst mit 5 Kubikcentim. Bleiessig versetzt, geschüttelt und nach mehrere Minuten langem Stehen einige Tropfen Alaunlösung nebst etwas wässrigen Thonerdehydrats bis zur Marke zugefügt. Nach starkem Schütteln filtrirt man schliesslich durch ein schwach angefeuchtetes Faltenfilter, wobei die ersten Tropfen gewöhnlich trübe durchgehen.

Gewürze.

Gewürzprüfung. Zur Vorprüfung gepulverter Gewürze mit der Lupe nimmt E. Borgmann[2]) etwa 1 Grm. der Probe mit 10 Kubikcentim. Wasser und giesst auf einen unglasirten Porzellanteller aus.

Zur Bestimmung der Stärke in Pfeffer versucht J. N. Spence[3]) das Asboth'sche Verfahren.

Ein flüchtiges Alkaloïd im Pfeffer wurde von W. Johnstone[4]) entdeckt. Die Analyse des Platinsalzes ergab die Formel:



$$2(C_5H_{11}N\,.\,HCl)PtCl_4.$$

1) Chemikerztg. 1888 S. 446.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 31.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 77.
4) Chemic. News 58 S. 235.

Zur Untersuchung von Pfeffer bringt F. M. Rimmington[1]) 1 bis 2 Grm. des Pulvers in eine Probirröhre von etwa 1,5 Centim. Weite, füllt diese zur Hälfte mit Alkohol, schüttelt tüchtig und lässt darauf $^1/_2$ Minute ruhig stehen. Man gibt den Alkohol ab, ohne den Pfeffer aufzurühren, setzt nochmals Alkohol hinzu und wiederholt den Vorgang. Man schüttelt nun mit Wasser, welches gewöhnlich bei der dritten Wiederholung klar bleibt. Sobald dies der Fall ist, lässt man die Röhre nach dem Schütteln 5 bis 10 Minuten lang ruhig stehen. Die Probe sondert sich in 2 bis 3 Schichten. Mit Hülfe einer Pipette holt man nun Proben der einzelnen Schichten hervor und prüft diese gesondert unter dem Mikroskop, am geeignetsten bei einer 150- bis 250-fachen Vergrösserung.

Verfälschung von Pfefferpulver mit Mehl von Paradieskörnern ist nach Fabri[2]) dadurch zu erkennen, dass letztere Tannin enthalten, während Pfeffer frei davon ist. Man behandelt 5 Grm. Pfefferpulver mit einer Mischung aus 10 Grm. Alkohol und 5 Grm. Aether und versetzt den Auszug mit einem Tropfen Eisenchlorid. Eine tief braungrüne Färbung lässt dann auf Anwesenheit von Paradieskörnern schliessen.

Zur Untersuchung von Pfeffer empfiehlt Ch. Heisch[3]) die Bestimmung des Zellstoffgehaltes.

Zum Nachweis von Oeltrester im Pfeffer übergiesst Gillet[4]) 1 Grm. der Probe mit 1 Kubikcentim. einer 5proc. Jodlösung; Oeltrester werden gelb, Pfeffer braun.

Bei Untersuchung von schwarzem Pfeffer fand J. N. Zeitler[5]) folgende Grenzwerthe:

	Minima	Maxima	Mittel
Wasser	10,79	12,48	12,00
Extract	10,41	13,93	12,23
Asche	3,73	7,93	5,64
In Salzsäure unlösl. Asche	0,10	1,86	0,76
In Salzsäure unlösl. Asche auf Asche berechnet	2,75	25,35	11,80

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Weizenkeime, welche roh nicht verwendbar sind, weil sie infolge der Wirkung der in ihnen enthaltenen Diastase dem aus ihnen zusammen mit Mehl gebackenen Brod einen schlechten Geschmack ertheilen, werden nach R. Smith (D. R. P. Nr. 42457) in einem Rohre mit hohler Transportschnecke, welches sie durchlaufen, mit überhitztem Dampf gedämpft, um die Diastase unwirksam zu machen. Der hierbei

1) Analyst 1888 S. 81.
2) Arch. de pharmac. 1888 S. 445.
3) Analyst 1888 S. 149; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 476.
4) Bullet. soc. chim. 50 S. 173.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 511.

benutzte mit dem angenehmen Geruch der Weizenkeime geschwängerte Dampf wird weiter zum Dämpfen von geschältem Weizen benutzt, um dessen Hülsen zäh zu machen, so dass sie beim Mahlen nicht zerrieben und daher leichter abgesiebt werden können, und ihnen zugleich den Geruch der Weizenkeime mitzutheilen.

Die Conservekuchen von P. R. Desloges (D. R. P. Nr. 42461) sollen hauptsächlich zur Herstellung von Fleischbrühe dienen, indem man dieselben lediglich in heissem Wasser aufzulösen hat. Sie enthalten Fleisch, Gemüse, Hülsenfrüchte, Gewürze u. dergl. und werden in der Weise hergestellt, dass man diese Bestandtheile in einem Dampfkochtopfe unter Verflüssigung der flüchtigen riechenden Stoffe gar kocht, auf einem Kollergange zu Brei zermahlt, diesen Brei mit gegohrenem Mehlteig vermischt, zu Kuchen geformt in einem Backofen backt und in einem Trockenofen vollständig austrocknet. Der Dampfkochtopf nimmt das Fleisch und Gemüse in einem Siebkorbe auf, besitzt einen Deckel mit doppeltem Wasserverschluss und ist mit einem Kühlfass zur Condensation der beim Kochen entweichenden Dämpfe verbunden, welche in den Topf zurückgeleitet werden.

Zur Herstellung von alkalischem Eiweiss behandelt J. T. Mourawoff (D. R. P. Nr. 42462) rohe Hühnereier mehrere Tage mit einer 40 bis 50° heissen 2 bis 20proc. Natron- oder Kalilauge und kocht sie dann in Wasser hart. Hierdurch soll das Eiweiss vollkommen gallertartig und so durchsichtig werden, dass das Eigelb deutlich hindurchscheint. Dieses tritt ebenfalls, wenn auch langsamer, ein, wenn man die Eier in einen Brei von Asche oder Soda und Aetzkalk legt. Die so erhaltenen alkalisirten Eiweisssorten (genannt „Tata-Eiweiss“, vergl. Pflüger's Archiv 33 S. 303) werden entweder durch Wasser ausgelaugt und getrocknet und liefern dann, weil sie in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich sind, im Verein mit Wurzeln eine nahrhafte Bouillon oder Suppe, weswegen sie zur Verproviantirung von Kriegsheeren in Aussicht genommen werden, oder die Eiweisse werden in 40proc. Spiritus conservirt und beim Gebrauch in Wasser gekocht und in demselben liegen gelassen, wodurch sie sehr stark aufquellen, weshalb der Erfinder sie „Rieseneier“ nennt. Setzt man beim Aufquellen dem Wasser Zucker, Cognac oder wohlriechende Stoffe zu, so durchdringen dieselben das Eiweiss. Die alkalisirten und hart gekochten Eier sollen sich, in Asche oder trockener Kleie kühl aufbewahrt, länger als ein Jahr halten und werden beim Gebrauch vom Eigelb getrennt und wie das in Spiritus conservirte Eiweiss behandelt.

Zur Herstellung von Chymosin und Pepsin werden nach F. Lehner (D. R. P. Nr. 45210) Labmagen nach dem Verfahren von Soxhlet mit schwacher Kochsalzlösung ausgelaugt; der Auszug wird abgeseiht und der Kochsalzgehalt desselben auf 10 Proc. gebracht. Durch Sättigung des Auszuges mit Kohlensäure bei einem Druck von 5 Atm. werden alle Schleimstoffe ausgefällt, aber kein Chymosin und Pepsin. Darauf wird der Kochsalzgehalt des Filtrates auf 20 Proc. gebracht und

angesäuert, wodurch das Chymosin ausgefällt wird. Aus dem von dem Schleim und dem Chymosin befreiten Filtrat wird das Pepsin nach einem der bekannten Verfahren gewonnen.

Boreis empfiehlt A. R. Roosen (D. R. P. Nr. 45 496) zum Conserviren. Dasselbe wird hergestellt durch Auflösen von Borsäure oder borsauren Salzen in Wasser und nachheriges Gefrierenlassen desselben. Die zu conservirenden Nahrungsmittel werden mit diesem Eis bedeckt, wodurch erreicht wird, dass sich auf denselben ein Antisepticum befindet, selbst nachdem das Eis ganz geschmolzen ist.

Gänsefett untersuchte W. C. Young 1):

	I	II	III	IV
Spec. Gew. bei 37,7° . . .	0,909	0,909	0,909	0,908
Lösl. Fettsäuren (Proc.) . .	2,27	3,46	3,1	0,7
Unlösl. „ „ . .	93,7	92,7	92,4	95,7
Verseifungszahl	284	283	296	304
Erforderl. Proc. KOH . .	19,7	19,8	18,9	18,4
Flüchtige Fettsäure . . .	0	0	0	0

Bei Verfälschungen von Schmalz mit Kokosnussöl bestimmt A. H. Allen 2) den Kokosnussölgehalt aus der Verminderung des Verseifungsäquivalentes, wobei die Gegenwart von Talg oder Baumwollsamenöl ohne Einfluss sein soll. Das Verseifungsäquivalent von Schmalz ist durchschnittlich 289, dasjenige des Kokosnussöls 219, also ein Unterschied von 70. Jedes Procent Kokosnussöl im Schmalz verringert das Verseifungsäquivalent von 289 um 0,70.

Bei der Untersuchung von Schmalz schied sich nach Isbert und Venator 3) beim Erkalten der ätherischen Lösung Stearin ab.

Einen rechtspolarisirenden Naturhonig untersuchte R. Bensemann 4).

Rechtsdrehender Naturhonig kommt nach E. O. v. Lippmann 5) vor, wenn die Bienen Zuckerraffinerien plündern können. Der Honig entbehrt allerdings fast ganz des geschätzten Aromas, er ist aber sehr klar, dickflüssig und rein, so dass ihn gewisse Abnehmer bevorzugen sollen. Vier Proben solchen Honigs, die Verf. schon vor längerer Zeit zu untersuchen Gelegenheit hatte, zeigten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Wasser	22,86	21,81	20,88	23,00
Asche	0,06	0,07	0,06	0,07
Reducirender Zucker .	72,36	74,48	62,18	67,40
Rohrzucker	4,88	3,92	16,38	9,93
	100,16	100,28	99,50	100,40

Alle vier Proben waren völlig vergährbar und gänzlich frei von Dextrinstoffen; der Gehalt an Rohrzucker steigt in einem Falle bis 9,93,

1) Analyst 1888 S. 87.
2) Analyst 1888 S. 189.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 316.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 117.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 633.

im anderen sogar bis 16,38 Proc. an, so dass also auch diese Fälle beweisen, dass Honig, ohne Stattfinden irgend welcher Verfälschung, einen hohen Procentsatz Rohrzucker enthalten und durch dessen Gegenwart erheblich rechtsdrehend wirken kann.

Tannenhonig polarisirt nach O. Hänle[1] + 22°. (Vgl. J. 1887. 1101.)

Honig. Die Asche von reinem Honig ist immer stark alkalisch und enthält 1 bis 3 Proc. Phosphorsäure; mit Traubenzucker verfälschter Honig gibt eine neutrale Asche[2]).

Obstkraut wird nach A. Stutzer[3]) oft mit eingedicktem Rübensaft verfälscht. Man erkennt dieses durch die Rechtspolarisation und den höheren Stickstoffgehalt des letzteren.

Bei Untersuchung von candirten Früchten, Gelées, Fruchtsyrupe u. dgl. durch den Einfluss der Fruchtsäure stark invertzuckerhaltig gewordenen Fabrikaten ist es nach Rathgen erwünscht, (S. 1072), sowohl den zur Zeit der Untersuchung noch vorhandenen, als auch den ursprünglich zugesetzten Rohrzucker zu erfahren. Der den Früchten eigene Zuckergehalt, welcher aus Traubenzucker, Lävulose und auch aus Rohrzucker besteht, übt keinen nennenswerthen Einfluss bei den durch Polarisation erhaltenen Resultaten aus, da er einerseits nur in geringer Menge vorhanden ist, andererseits, z. B. bei den Syrupen, durch die Gährung des Saftes vernichtet wird, welche man vor dem Zuckerzusatz stattfinden lässt. Es war zunächst zu prüfen, ob die vorhandenen Pectinstoffe einen Einfluss auf die Drehung hervorbringen. Aus einem Himbeergelée wurden dieselben mit absolutem Alkohol gefällt, gut mit Alkohol ausgewaschen und ihre wässerige Lösung dann im Polarisationsrohr beobachtet. Es fand keinerlei Ablenkung statt. Zur Herstellung der Lösungen wird Ammoniak zur Bindung der freien Fruchtsäure zugesetzt, und die Klärung geschieht durch wässeriges Thonerdehydrat und Blutkohle. Die candirten Früchte werden in feine Scheiben zerschnitten, mit kaltem Wasser und etwas Ammoniak einige Stunden stehen gelassen und dann auf einem Filter von Nesseltuch ausgewaschen. Die Pasten und Gelées zerreibt man mit ammoniakalischem Wasser in einer Porzellanschale. Von den Syrupen werden 25 Kubikcentim. zu 100 Kubikcentim. aufgefüllt.

Die Untersuchung von Fruchtsäften, Likören u. dergl. auf Zuckergehalt bespricht W. Bischop[4]). Will man Saccharose in einer Lösung, welche nur Saccharose, oder in einer Lösung, welche Dextrin oder reducirenden Zucker enthält, invertiren, so braucht man der Lösung nur 0,5 Kubikcentim. Salzsäure zuzusetzen und sie 10 Minuten bei 95° zu erhitzen. Unter diesen Bedingungen wird das gebildete oder vorher

1) Journ. pharm. Elsac. 15 S. 15.
2) Rev. internat. fals. 2 S. 61.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 700.
4) Monit. scientif. 1888; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 21 S. 145.

darin befindliche Dextrin oder Lävulose nur unwesentlich angegriffen. Handelt es sich darum, Dextrin in einer Mischung in Zucker umzuwandeln, so muss man die Lösung so weit verdünnen, dass sie nur noch 1 bis 3 Grm. zuckerhaltige Stoffe in 50 Kubikcentim. Lösung enthält; dann 2 Kubikcentim. Salzsäure zusetzen und 3 Stunden bei ungefähr 95° erhitzen; unter diesen Umständen wird nur ein verhältnissmässig geringer Theil der Lävulose angegriffen, hingegen beinahe die Gesammtmenge des Dextrins in Zucker umgewandelt. — Will man endlich das Dextrin in einer Lösung, die weder Saccharose, noch Invertzucker enthält, in Zucker umwandeln, braucht man nur 2 bis 4 Kubikcentim. Salzsäure zuzusetzen und 3 Stunden bei 95 bis 100° zu erhitzen. — Von Syrupen u. dgl. wägt man 40,475 Grm. ab, bringt diese in ein 250-Kubikcentim.-Kölbchen mit ungefähr 150 Kubikcentim. Wasser, fügt dann, bis die Lösung entfärbt ist, Bleiessig zu; im Allgemeinen genügen dazu 1 bis 5 Kubikcentim. von 1,200 spec. Gew. Dann füllt man zu 250 Kubikcentim. auf, schüttelt um und filtrirt. Die filtrirte Lösung wird im 200-Millim.-Rohr polarisirt, dann nimmt man 10 Kubikcentim. dieser Lösung, bringt sie in ein 125-Kubikcentim.-Kölbchen und füllt auf 125 Kubikcentim. Man schüttelt um und bestimmt den reducirenden Zucker mittels Kupferlösung (10 Kubikcentim. entsprechen ungefähr 0,05 reducirendem Zucker). — Wenn die Flüssigkeit rechts dreht, so ist dies ein Beweis, dass dieselbe ausser einer gewissen Menge Invertzucker noch Glykose oder krystallisirbaren Zucker oder ein Gemisch von beiden enthält. Um dies klarzustellen, werden 50 Kubikcentim. der entfärbten Flüssigkeit mit 1 Kubikcentim. Salzsäure von 1,090 spec. Gew. in ein 100-Kubikcentim.-Kölbchen gebracht, das bei 60° ins Wasserbad gesetzt wird, welches man rasch auf 95° erhitzt. Nach 10 Minuten lässt man erkalten, füllt zu 100 Kubikcentim. auf, schüttelt die Flüssigkeit um und polarisirt. Je nachdem nun die Flüssigkeit Glykose, Zucker u. dgl. enthält, findet man unter den angegebenen Bedingungen dieselbe Drehung oder eine Linksdrehung. Um Dextrin in Zucker umzuwandeln, nimmt man 25 Kubikcentim. der entfärbten Flüssigkeit, die man mit 25 Kubikcentim. Wasser und 4 Kubikcentim. von 1,090 spec. Gew. in ein 100-Kubikcentim.-Kölbchen bringt. Man verschliesst das Kölbchen mit einem Pfropfen, der mit einer langen Röhre versehen ist und erhitzt ungefähr $2^1/_2$ bis 3 Stunden bei 95°. Zur Bestimmung des reducirenden Zuckers nach der Inversion und Verzuckerung nimmt man 10 Kubikcentim. der invertirten Flüssigkeit und 20 Kubikcentim. der verzuckerten Flüssigkeit, die man entweder auf 125 oder 250 Kubikcentim. verdünnt. — Wenn die Flüssigkeit links dreht, so ist dies ein Beweis, dass dieselbe Invertzucker enthält; sie kann jedoch gleichzeitig auch krystallisirbaren Zucker oder Glykose enthalten. Man wendet dann die Inversion an. — Wenn die Flüssigkeit gar nicht dreht, so ist dies ein Beweis, dass dieselbe Invertzucker, Zucker oder Glykose enthält. Man wendet dann die Inversion an.

Pflaumenmuss und saure Gurken enthalten nach E. Reichardt[1]) häufig Kupfer.

Aufbewahrung von Eiern in salicylsäurehaltigem Wasser, welches das gebräuchliche Kalkwasser ersetzen sollte, ist nach Lambert[2]) nicht zu empfehlen, weil die Salicylsäure durch die Schale des Eies bis in das Dotter diffundirt und dort wie im Eiweiss leicht nachzuweisen ist.

Die meisten Nahrungsmittel sind nach W. Hesse[3]) Nährböden für Typhus und Cholera. Gute Nährböden für beide sind Milch, Fleischklösse, Fleischbrühe, Eiweiss, Sülze, Milchgries, Erbsenbrei, Kartoffeln, Schnittbohnen. Auf anderen Nahrungsmitteln entwickelt sich nur der Typhuskeim. — Es steht fest, dass das Eindringen gewisser Bacterien in unseren Verdauungskanal bestimmte Erkrankungen des letzteren herbeiführen kann. Die Aufnahme der Krankheitserreger erfolgt gewöhnlich durch Verschlucken von Luftkeimen, welche durch die Athmung in Nase und Mund gelangten, durch Verschlucken von Luftkeimen, welche sich auf unseren Nahrungsmitteln niederliessen, durch Verschlucken von Keimen, welche in anderer Weise, z. B. durch unreine Finger, durch Insekten, durch Zusatz inficirten Wassers, den Nahrungsmitteln zugeführt wurden, und endlich durch Verschlucken von Culturen der in einer der erwähnten Weisen den Nahrungsmitteln zugetragenen Keime. — Zu der Annahme, dass die überwiegende Mehrzahl der in Frage stehenden Erkrankungen auf letzgedachtem Wege, also durch gleichzeitige Aufnahme grosser Massen pathogener Keime und nicht durch die Aufnahme blosser Luft- oder Wasserkeime zu Stande kommt, drängt eine Reihe von Erfahrungen und Wahrnehmungen über Auftreten und Verlauf der einzelnen Erkrankungen wie der Epidemien. Z. B. würde sich die bei Typhusepidemien häufig zu beobachtende auffallende Erscheinung, dass in zahlreichen Familien nur eine einzelne Person, und oft gerade die kräftigste, erkrankt, ausnahmsweise aber sämmtliche Glieder einer Familie von der Krankheit ergriffen werden, ungezwungen dadurch erklären, dass in dem einen Falle gerade der Erkrankte eine auf oder in einem festen Nahrungsmittel, also gesondert, zur Entwicklung gekommene Cultur des Typhuskeimes verzehrte, im anderen aber die gesammte Familie sich dem Genusse eines flüssigen, durchgängig von den beweglichen Keimen durchsetzten Nahrungsmittels hingab; in beiden Fällen konnte ein einziger Luftkeim die Infection der Nahrungsmittel bewirkt haben. Der Verlauf der Krankheit wird unter sonst gleichen Verhältnissen im Allgemeinen um so schwerer sein, je mehr Keime verzehrt wurden.

---

1) Archiv der Pharm. 226 S. 79.
2) Archiv de pharm. 1888 S. 440.
3) Zeitschrift f. Hygiene 1888 S. 527.

Futtermittel.

Auf die vom amerikanischen Ministerium vorgeschriebenen Verfahren zur Untersuchung von Futtermitteln[1]) sei verwiesen.

Als Futtermittel empfiehlt C. H. Voigt (D. R. P. Nr. 40 693) die aus dem Breie der Pappen- und Papierfabrikation abfallenden alkalischen Laugen abgeschiedenen organischen Stoffe.

Zur Herstellung von Viehfutterkuchen wird nach P. F. Pallas (D. R. P. Nr. 41 970 und 43 672) ein Absud von Malz und Carragheenmoos (Fucus crispus) mit Hafer- oder Gerstenmehl und Häcksel und dem ausgekochten Malzrückstand zu einem zähen Teig verarbeitet. Letzterer wird dann auf gewöhnliche Weise in Kuchen von beliebiger Form und Grösse gebacken.

Nährwerth und Verdaulichkeit einiger Futtermittel bestimmte E. Niederhäuser[2]). Sieben Proben getrockneter Biertreber (vgl. S. 1036) hatten folgende Zusammensetzung:

Wasser	Reinasche	Rohfaser	Fett	Kohlehydrate	Ges.-Proteïn	Reinproteïn	Amide	Verdauliches Proteïn	Vom Ges.-Proteïn sind verdaul. Proc.
9,53	4,00	16,22	6,05	44,01	20,19	20,19	—	16,82	82,3
9,78	3,85	16,87	6,77	39,76	22,97	22,01	0,96	20,96	91,2
11,37	3,93	16,34	5,93	42,27	20,16	20,16	—	17,80	88,3
11,87	3,84	15,81	6,88	40,82	20,78	19,19	1,59	18,55	89,3
10,88	3,83	15,81	5,78	43,12	20,58	19,30	1,28	18,30	88,9
10,37	4,17	18,14	6,34	39,25	21,73	19,51	2,22	18,55	85,4
10,98	3,80	16,28	6,66	41,58	20,70	19,85	0,85	18,62	90,0

Ensilage. G. Zöppritz[3]) berichtet über Versuche von A. Völker mit sog. Ensilagebereitung in Silos. Der Silo war oberirdisch in einer Scheune angelegt worden und war 1,9 Meter weit, 6,25 Meter lang, 4,90 Meter tief; zwei weitere von gleicher Grösse lagen neben demselben; die vordere Seite derselben gegen die breite Tenne war mit einer 2,13 Meter hohen Backsteinmauer abgeschlossen, auf welcher ein Aufsatz von starken Bohlen errichtet werden kann, um die Höhe der Zwischenwände zu erreichen. Die ganze Anlage war mit Cement gut ausgekleidet. Nachdem das Gras fest eingetreten und die Füllung beendet war, wurde es mit Bohlen überlegt und mit 550 k/qm belastet. Unmittelbar nach der Füllung betrug die Höhe des Grases 3,80 Meter, bei der Oeffnung, 6 Monate später, 2,28 Meter. Die Analysen des verwendeten Grases ergaben

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 214.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 35 S. 305.
3) Deutsche landwirthschaftl. Presse 1888 Nr. 19.

	I	II
Wasser	69,27	73,67
Lösliche Proteïnverbind.	0,12	0,21
Unlösliche Proteïnverbind.	2,35	1,94
Verdauliche Faser	10,51	8,64
Holzfaser	8,45	7,36
Kohlenhydrate	7,12	6,38
Lösliche Aschenbestandtheile	1,36	1,19
Unlösliche Aschenbestandtheile	0,82	0,61
	100,00	100,00
Gesammtstickstoff	0,48	0,43
Eiweissstickstoff	0,39	0,34
Stickstoff in and. Verbind.	0	0,08

Heu-Analyse. (Mittel aus 4 Analysen.)

Wasser	17,90
Lösliche Stickstoffverbind.	1,02
Unlösliche Stickstoffverbind.	6,23
Verdauliche Faser	27,57
Holzfaser	22,62
Kohlenhydrate, Chlorophyll u. s. w.	18,56
Lösliche Aschenbestandtheile	4,25
Unlösliche Aschenbestandtheile	1,85
	100,00
Gesammtstickstoff	1,35
Eiweissstickstoff	1,16
Stickstoff in and. Verbind.	0,19

Silage-Analyse. (Mittel aus 8 Analysen.)

Wasser	72,51
Flüchtige Säure (auf Essigsäure berechnet)	0,36
Nichtflüchtige Säure (auf Milchsäure berechn.)	0,35
Lösliche Stickstoffverbind.	0,65
Unlösliche Stickstoffverbind.	0,83
Verdauliche Faser	7,64
Holzfaser	7,93
Lösliche Kohlenhydrate, Chlorophyll	7,42
Lösliche Aschenbestandtheile	1,55
Unlösliche Aschenbestandtheile	0,76
	100,00
Gesammtstickstoff	0,51
Eiweissstickstoff	0,24
Stickstoff in and. Verbind.	0,76

Die Fütterungsversuche mit dem Ensilagegras fielen befriedigend aus.

Zur Beurtheilung des Werthes der Kraftfuttermittel stellt C. Petersen[1]) nachfolgende Tabelle von Hansen nach den heutigen Marktpreisen:

1) Milchztg. 1888 S. 921.

Futtermittel	Eiweiss Proc.	Kohlehydrate Proc.	Fett Proc.	Nährstoff-Einheiten	Preis für Centner Mark	Preis für Nährstoff-Einheit Pfg.
Weizenkleie	11,0	47,2	2,9	86,0	4,50	5,2
Roggenkleie	11,5	47,3	2,2	86,2	4,60	5,3
Reissfuttermehl	9,3	52,3	10,6	101,4	4,70	4,6
Erdnusskuchen	43,2	25,2	6,7	168,2	7,25	4,3
Baumwollsamenkuchen	36.9	18,7	13,1	155.6	6,25	4,0
Palmkernkuchen	15.3	52,7	10,4	119,4	6,10	5,1
Entöltes Palmkernmehl	15,7	58.3	3.6	112,6	5,25	4,7
Kokosnusskuchen	15,0	40,3	11,0	107 3	6,25	5,8
Sesamkuchen	33,5	15 5	11,5	139,0	6,50	4,7
Mohnkuchen	30,4	22,3	8.8	131.1	5,75	4,4
Leinkuchen	24,7	29.8	9.6	123,1	7,50	6,0
Rapskuchen	24.9	23,8	7.6	113,7	6.50	5,7
Sonnenblumenkuchen	27,9	25.1	8,1	125.0	5,75	4,6
Getrocknete Biertreber	13,7	35,4	6,1	88,7	5,50	6,2
Fleischfuttermehl	67,5	0.5	12,8	228,6	10,00	4,4
Futtererbsen	20.1	53,0	1,4	116,1	6,50	5,6
Wicken	23,2	47,8	1,6	120,6	6,00	5,0
Hafer	8,0	44,7	4,3	77,3	6,50	8,4
Futtergerste	8,5	56,6	2,3	86.7	6,00	6,9
Roggen	9,9	65,4	1,6	98,3	7,25	7,4

wobei das Nährstoffverhältniss wie 3:2:1 angenommen ist einer Zusammenstellung aus der Königsb. landw. Ztg. v. 9. Nov. 1888 gegenüber. Der Berechnung ist in diesem Falle der Gehalt an „Rohnährstoffe“ zu Grunde gelegt, das Werthverhältniss zwischen den 3 fraglichen Nährstoffen angenommen gleich 5:5:1, also wesentlich anders. Das Resultat ist folgendes:

Futtermittel	Zusammensetzung: Rohprotein	Zusammensetzung: Rohfett	Zusammensetzung: Stickstofffreie Extractstoffe	Summe der Futterwertheinheiten	Preis für 50 Kilogr. Mark	Preis für die Futterwertheinheit Pfg.
Hanfkuchen	29,8	6,5	21.3	202,8	4,20	2,0
Malzkeime	24.2	2,1	42,1	173,6	4,00	2,3
Leinsaat	20,5	37,0	19,6	297,1	7,70	2,5
feine Weizenkleie	14,0	3,8	55,0	144.0	3,70	2,5
Baumwollsaatkuchen	47,5	15,2	18,2	331,7	8,50	2,5
grobe Weizenkleie	15,0	3,2	52,2	143,2	4,00	2,7
Roggenkleie	14,5	4,5	58,6	153,6	4,20	2,7
Erdnusskuchen	45.2	7,0	26.8	287,8	8,50	2,9
Rübkuchen	31,6	9,6	29,9	235,9	7,30	3
Leinkuchen	29,5	9,9	29,9	226,9	7,50	3,3
Hafer	12,0	6,0	55,7	145,7	5,60	3,8
Erbsen	22,4	2,0	52,5	174,5	6,66	3,8
Gerste	10,0	2,5	63,9	126,4	5,42	4,2
Palmkernkuchen	16,4	8,3	38,2	161,7	7,00	4,3

Die Vergleichung dieser Reihenfolgen lässt grosse Abweichungen erkennen. Von dem absoluten Preis für eine Nährstoffeinheit muss selbstredend abgesehen werden, da dieser schon an sich ein anderer werden muss, wenn mit „verdaulichen" oder „Roh"-Nährstoffen gerechnet wird, ohne dadurch das hier in Frage kommende Verhältniss zu berühren. Es kostet z. B. nach der ersten Zusammenstellung die Nährstoffeinheit in den Palmkernkuchen 5,1 Pfg. und im Hafer 8,4 Pfg. Dem entgegen nach der letzteren in Palmkernkuchen 4,3 und im Hafer 3,8 Pfg. Wenn solche Abweichungen vorkommen können, je nachdem diese oder jene Grundlage genommen wird, so können diese Nährstoffs-Werthtabellen nicht so ohne weiteres in der Praxis benutzt werden.

Die mikroskopische Untersuchung von Oelkuchen bespricht C. Kornauth[1]).

Werden Leinkuchen an der Luft getrocknet, so wird nach R. Klopsch[2]) ein Theil des Oeles in Aether unlöslich:

Temperatur	Dauer des Trocknens in Stunden	Gefundener Aetherextract der Leinkuchen in Procenten					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Luftbad							
90—100°	6	8,27	10,16	10,88	10,96	—	14,49
105°	6	—	—	—	5,88	—	6,00
110°	6	2,55	3,93	3,92	4,33	5,24	5,27
Wasserbad							
94—96°	3	8,97	10,37	11,08	11,19	11,10	14,84
94—96°	6	8,76	10,43	10,43	10,64	10,53	13,14
94—96°	12	7,89	9,95	9,32	9,55	8,86	9,48

Literatur.

H. Averbeck, Dr. med.: Die Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel. (Norden, H. Fischer Nachf.) Preis 1 M.
Kann nicht empfohlen werden.

Boll: Die Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen Zwecken. (Hamburg, Marquard & Schering.)

H. Briem: Die Rübenbrennerei. (Wien, A. Hartleben.)

A. Cnyrim: Das Bäckergewerbe der Neuzeit. 5. Aufl. von L. Jost. Mit Atlas. (Weimar, B. F. Voigt.)

M. Greshoff: Chemische Studien über den Hopfen. (Jena 1887, Inaugural-Dissertation.)

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1887 S. *875.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 452.

Lermer u. G. Holzner: Beiträge zur Kenntniss der Gerste. (München, Oldenbourg.) Preis 50 M.

Der Inhalt zerfällt in zwei Theile: I. Einleitende Bemerkungen zur Entwicklungsgeschichte und Morphologie der Gerstenpflanze, umfassend: 1. Die Entwicklung der Aehrchen und ihrer Theile, 2. die Keimung. II. Anatomie der Gerstenpflanze, enthaltend: 1. Die Gewerbesysteme, 2. die Vegetationsorgane, 3. die Fortpflanzungsorgane (in weiterem Sinne), 4. das reife Gerstenkorn. Vier Anhänge enthalten: 1. Die Varitäten der Saatgerste, 2. morphologische Deutungen, 3. Befruchtung, 4. Meteorologisches vom Jahre 1881. Zur Illustration dienen 51 lithographirte Tafeln im Grossquartformate.

R. Nasini u. V. Villavechia: Berechnung des Rendements der Rohzucker beim Raffiniren. (Rom 1888. Im Verlage des Finanzministeriums.)

L. Roesler: Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. Heft 5. (Wien, W. Frick.)

R. Stammer: Lehrbuch der Zuckerfabrikation. 2. Aufl.; 1423 S. mit 562 Holzschn. im Text u. 9 Tafeln, 3 Plänen u. dgl. in bes. Atlas. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.) Preis 42 M.

Das vorliegende Lehrbuch ist zweifellos das beste und vollständigste von allen Büchern, welche über Rübenzuckerfabrikation geschrieben sind. Die statistische Tafel S. 1344 hätte wohl umgerechnet werden können, da die Ctr., Pfd., Thlr. und Sgr. doch endlich verschwinden sollten. Ref. hebt diesen Umstand besonders deshalb hervor, weil sonst das Buch zu loben ist. F.

Th. v. Weinzierl: Die qualitative und quantitative mechanisch-mikroskopische Analyse, eine neue Untersuchungsmethode der Mahlprodukte auf deren Futterwerth und eventuelle Verfälschungen. (Wien 1887, W. Frick.) Preis 80 Pf.

E. Wein: Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten. (Stuttgart, M. Waag.) Preis 2,50 M.

Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Spiritusmischungen. Amtliche Ausgabe der Kaiserl. Normal-Aichungs-Commission. (Berlin, Julius Springer.) Preis 60 Pf.

VII. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

Thierische und pflanzliche Faserstoffe.

Seide wurde von Th. Weyl[1]) untersucht. Darnach gehört Fibroin zu den eiweissähnlichen Stoffen. Alanin ist das Zersetzungsprodukt eines Protoids.

Das Fibroin der Tussahseide ist nach E. Bastow[2]) verschieden von dem gewöhnlichen Fibroin.

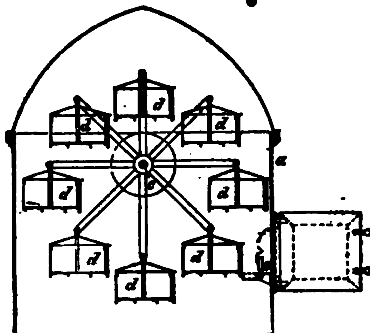
Chemische Constitution der Wolle. Nach P. Richard[3]) gleicht das Verhalten der Wolle gegen Farbstoffe dem einer Amidosäure. Gegen saure Farben verhält sie sich basisch, gegen basische sauer. (Vgl. S. 1108.) Wird Wolle 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 15° in eine Lösung von Natriumnitrit gelegt, so nimmt sie eine strohgelbe Farbe an. Nach dem Auswaschen mit einer stark alkalischen Lösung von carbolsaurem Natron behandelt, wird sie röthlichbraun gefärbt. Resorcin mit überschüssigem Aetznatron färbt granitroth; Pyrogallol mit überschüssigem Aetznatron rothbraun; α-Naphtol gab granitroth; β-Naphtol braun. Mässig concentrirte Salzsäure verändert die Färbungen. Wenn Wolle nach der Behandlung im Nitritbade 24 Stunden lang in ammoniakalischem Wasser geweicht wird, sind die mit Phenolen erhaltenen Farben allerdings dieselben, jedoch etwas dunkler. Es ist dadurch erwiesen, dass die Faser durch das Nitrit eine Umwandlung erfahren hat, wodurch ähnlich den diazotirten Aminen eine Verbindung mit den Phenolen ermöglicht wird. Diese Umwandlung ist ausserdem ganz verschieden von der durch Nitriren und nachheriges Orange-Färben mit Alkali bewirkten. Es entstehen in diesem Falle keine Farbveränderungen mit Phenolen. — Die natürliche Annahme ist, dass eine Diazoverbindung der Wolle erhalten wird, welche weit beständiger als gewöhnliche Diazoverbindungen ist. Kochen mit Salzsäure zerstört dieselbe nicht. Nach dieser Behand-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1407 u. 1529.
2) Journ. Soc. Dyers and Colour. 1888 S. 85.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 841.

lung jedoch kann es mit Diazonaphtalinchlorid gefärbt werden und es scheint, als ob in der Faser ein Phenol in Freiheit gesetzt wäre, entstanden aus der Zersetzung einer Diazoverbindung mit siedendem Wasser. — Dasselbe gilt für Seide.

Bei dem Dämpf- und Conditionirapparat von F. E. Köthe (D. R. P. Nr. 45 415) werden die Faserstoffe in die an den Armkreuzen *c* (Fig. 216) pendelnd aufgehängten Behälter *d* gebracht und mit diesen in dem allseitig geschlossenen Raum *a*, in welchen beim Dämpfen Dampf, beim Conditioniren aber heisse Luft eingeführt wird, herumgeführt. Die Beschickung der Behälter *d* erfolgt mit Hülfe der drehbaren Zuführbrücke *e*, welche den jeweils zu beschickenden Behälter durch die Haken *f* erfasst und hierdurch stillsetzt.

Fig. 216.



Zur Reinigung von Wolle, zum Entfetten oder Walken von wollenen Gespinnsten oder Geweben will F. Rohart (D. R. P. Nr. 44 732) Kalium- oder Natriumsulfhydrat verwenden.

Um Wolle gegen die Hitze widerstandsfähiger zu machen, schlägt J. Persoz[1]) das Tränken mit Glycerin vor. Die Wolle verträgt nämlich das Erhitzen auf 110°, bei welcher Temperatur sie alle Feuchtigkeit verliert, bei 130° aber wird sie gelb und verliert bedeutend an Festigkeit. Von einer Kautschukfabrik nach einer Art Wolle angefragt, welche von 130 bis 140° während 16 Stunden aushalten könnte, hat Persoz verschiedene Wollenarten untersucht, ohne, wie zu erwarten war, eine dieser Bedingung genügende Wolle zu finden. Von dem Gedanken aber geleitet, dass der völlige Wasserverlust die Empfindlichkeit der Wolle gegen Hitze erhöht, versuchte er das völlige Austrocknen der Wolle dadurch zu verhüten, dass er sie mit Glycerin tränkte. Der Versuch hat gezeigt, dass die so behandelte Wolle das Erhitzen auf 130° ohne Beeinträchtigung ihrer Stärke aushalten kann. Es ist zweckmässig, 10proc. Glycerinlösung zu nehmen. Die Wolle wird darin bei 40° eingetaucht und nachdem sie gut durchnässt ist, ausgerungen und an der Luft getrocknet. Die Wolle nimmt dabei 13 Proc. von ihrem Gewicht an wasserfreiem Glycerin auf.

Chemische Beschaffenheit des Nesselharzes. Nach Versuchen von A. Herzfeld[2]) wird ein technisches Verfahren zur Entfernung des Nesselharzes, bez. zur Gewinnung der Nesselfaser aus Urtica

1) Monit. scient. 1887 S. 878.
2) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. 1888 S. 183.

dioica schwerlich durchführbar sein, weil den unzerkleinerten Pflanzen das Harz durch Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol nicht entzogen werden kann.

Zur Herstellung spinnbarer Fasern aus Holz werden nach A. Mitscherlich (Amer. P. Nr. 388 991) Bretter aus astfreiem Kiefernholz parallel zur Faser in Streifen geschnitten und in einem Kocher bis zur Freilegung der Faser mit Schwefligsäure oder Bisulfit gekocht. Nach dem Kochen wird das Holz getrocknet. Dadurch soll die Faser verhältnissmässig fest werden und nach Zusatz von Wasser ihre brüchige Beschaffenheit nicht wieder annehmen. Die angefeuchtete Faser wird sodann zwischen Walzen hindurchgeführt, welche in der Längsrichtung mit Rippen und entsprechenden Rillen in der Weise versehen sind, dass die Rippen der einen Walze in die Rillen der anderen greifen. Dann gehen die Fasern noch durch 5 Walzenpaare und sind dann für gröbere Ausführungen direkt verwendbar. Für feinere Zwecke wird das gekochte Material vollkommen getrocknet und sodann in der Richtung der Fasern ähnlich wie Flachs und Baumwolle gekämmt. (Vgl. J. 1887. 1143.)

Vergleichende Untersuchungen über verschiedene, zu Unterkleidern verwendete Stoffe von Nocht[1]) führten zu folgenden Ergebnissen: Die Abkühlung warmer Körper von 40° an ist innerhalb der für den menschlichen Körper in Betracht kommenden Temperaturgrenzen von derselben Grösse bei Bekleidung mit verschiedenartigen, aber gleich dicken Stoffen, mögen dieselben aus Thier- oder Pflanzenfaser (Wolle oder Baumwolle) hergestellt sein. Werden die Stoffe aber durchnässt, so bedingen die baumwollenen Stoffe eine ganz erheblichere grössere Abkühlung als die wollenen Stoffe und zwar unabhängig von der grösseren Dicke oder Dichtigkeit der Stoffe. Während Baumwollstoff Wasser mit Begierde ansaugt, ist Wollstoff wasserfeindlich; dies verliert sich aber bei länger getragenem Flanell. Bei den baumwollenen Stoffen bildet jedoch die „Lahmann'sche Reformbaumwolle“ eine Ausnahme; dieser Stoff nimmt das Wasser ebenso schwer an wie Jäger'scher Normalwollstoff. Sind die verschiedenen Stoffe erst gleichmässig durchnässt, so ist die aufgenommene Wassermenge für Stoffe von gleicher Dicke und Gewebsanordnung ungefähr gleich gross. Die Hygroskopicität indess ist bei den wollenen Stoffen grösser als bei den baumwollenen. Der Trocknungsprocess verläuft ungefähr gleichmässig. Nur Leinewand trocknet viel schneller und nimmt von vornherein wenig Wasser auf. Für Luftströmungen von dem geringen Druck, wie sie den am menschlichen Körper herrschenden entsprechen, zeigt sich im Zustande der Trockenheit die gewirkte „Reformwolle“ am durchlässigsten, dann folgt Jäger'scher Wollstoff, diesem schliessen sich die Flanelle an, Barchent ist sehr wenig durchlässig, ebenso Leinewand. Durchnässt bleiben nur „Reformbaumwoll-“ und „Normalwollstoff“ für den gleichen

1) Zeitschrift f. Hygiene 1888 S. 71.

Druck durchlässig und zwar der Baumwollenstoff in bedeutenderem Maasse als der wollene Stoff (28 Proc. gegen 3 Proc.). Die übrigen Stoffe sind erst für etwas höheren Druck durchlässig, aber in sehr geringem Maasse (2 Proc.). Ganz undurchlässig aber ist Barchentstoff. Halbwollener Flanell verhält sich nach allen Richtungen hin wie rein wollener Flanell. — Für die menschliche Bekleidung kann man aus diesen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen: Wird bei heissem, trockenem Wetter und auch in den Tropen wollene Unterkleidung als zu heiss empfunden, so erzielt auch das Tragen von Baumwollenstoffen von gleicher Dicke und Gewebsanordnung keine grössere Abkühlung. Die Verdunstung von der Haut wird dabei durch gewöhnlichen Barchentstoff erheblich behindert, Barchent saugt sich schnell voll Schweiss und wird je feuchter, desto undurchlässiger für die von der Haut abdunstende Feuchtigkeit, während Wollstoff vom Schweiss schwer durchtränkt wird und deshalb für die Hautausdünstung immer durchlässiger bleibt. Der „Reformbaumwollstoff" durchfeuchtet sich ebenso schwer wie Wolle und bleibt auch in durchfeuchtetem Zustand gut durchlässig. Treten im Sommer und in den Tropen plötzlich kalte Luftströmungen auf, so schützt durchgeschwitzte Baumwollenkleidung weniger vor erheblicherer plötzlicher Abkühlung des Körpers als wollene Unterkleidung, welche, auch ganz durchfeuchtet, die Wärmeabgabe nie so bedeutend werden lässt, als nasse baumwollene Unterkleidung.

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

Baumwollbleiche. A. Scheurer[1]) hat, veranlasst durch die Einführung des Mather'schen Verfahrens (J. 1887. 1153), die Frage der wirksamsten Ausführung der Behandlung mittels Alkalien während der Bleiche durch eingehende Versuche geprüft. Darnach wird die beste Verseifung der Fettbestandtheile auf der Baumwollfaser erreicht durch: 1. Behandlung mit Natronlauge und Harz (Colophonium) oder 2. durch Behandlung mit Kalk, darauf folgender Wäsche, und schliesslicher Behandlung mit Soda. Ersteres Verfahren ist erst durch Mather im grossen Maassstabe ermöglicht und schreibt Scheurer den Erfolg hauptsächlich dem vollkommenen Apparate zu, während er zu gleicher Zeit eine gewisse Vorliebe für das zweite, ältere Verfahren ausdrückt, wegen dessen grösserer „Elasticität" und Gewissheit im Erfolge.

Verbessertes Bleichverfahren für Jute von der Aktiengesellschaft für Papier- und Druck-Industrie (Engl. P. 1887. Nr. 14 644). Jute als Rohstoff sowohl wie in den verschiedenen Fabrikaten soll mit gelöschtem Kalk gekocht und dann mit Chlor behandelt werden, bis seine Farbe orange wird. Nach dem Waschen wird der durch Chlor bereits veränderte Farbstoff durch Behandlung mit einer schwachen Alkalilösung löslich gemacht und durch weiteres Waschen

1) Bullet. de Mulhouse 1888 S. 399.

entfernt. Die Jute kann dann wie jede andere Pflanzenfaser auf dem gewöhnlichen Wege mit Chlorkalk u. dgl. leicht weiter gebleicht werden.

Die Verbesserungen beim Bleichen von L. Q. Brin (Engl. P. 1888. Nr. 5433) bestehen in der gemeinschaftlichen Anwendung von Luft oder Sauerstoff und Bleichpulver, oder anderer chlorhaltiger Bleichsalze oder Chlor selbst. Statt der Bleiche mittels Chlorgas oder Chlorwasser soll Sauerstoff oder Luft unter dem nöthigen Druck in die Mischung der Bleichflüssigkeit und der zu bleichenden Stoffe geleitet werden, indem das Gemenge in Bewegung gehalten wird, oder es wird Sauerstoff bez. Luft durch das Bleichbad geleitet, worin die zu bleichenden Stoffe eingetaucht sind. Der Behälter kann offen oder geschlossen sein; im letzteren Falle kann der überschüssige Sauerstoff zur weiteren Verwendung abgeleitet werden. Um die Gasbleiche zu ersetzen, wird Luft oder Sauerstoff gemeinschaftlich mit Chlor in die Bleichkammer oder ein anderes Gefäss, worin sich die zu bleichenden Stoffe befinden, unter dem nöthigen Drucke eingeführt, oder besser noch kann Luft oder Sauerstoff gleich durch den Chlorentwickler geleitet werden.

Zum Bleichen durch Elektrolyse von Chlormagnesium oder Chlorcalcium empfehlen E. Hermite[1]) und E. J. Paterson (D. R. P.) einen Apparat. (Vgl. S. 464.)

C. F. Cross und E. J. Bevan[2]) vertheidigen das Hermite'sche Bleichverfahren gegen Hurter (J. 1887. 540 u. 1153).

Nach den Angaben von Hermite[3]) hat sich sein Verfahren auch zum Bleichen von Papierbrei bewährt; es genügte eine Lösung, welche höchstens 1 Grm. wirksames Chlor im Liter enthielt. — In Belfast wurden im Herbst des vergangenen Jahres vergleichende Versuche zwischen dem alten und dem Hermite'schen Verfahren ausgeführt, welche zu Gunsten des letzteren ausgefallen sein sollen. Mit einem Strom von 770 A. und 5 V. wurde in $10^1/_2$ Stunde Garn gebleicht. Rechnet man für 1 Pferd und eine Sunde 5 Pf., so belaufen sich die Kosten auf 5 Mark, während das alte Verfahren das Dreifache gekostet haben würde. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass das Hermite'sche Verfahren nur $^1/_3$ der Zeit beanspruchte wie das Chlorkalkverfahren. Die elektrolysirte Lösung enthielt im Liter 2,5 Grm. wirksames Chlor, während bei dem alten Verfahren 15,2 Grm. Bleichkalk im Liter vertheilt waren.

Apparate. Bei dem Apparate zum Färben, Waschen und Bleichen von Garn von A. Grämiger (*D. R. P. Nr. 44 231) werden die hohlen, mit Durchbrechungen versehenen Hülsen, auf welche das Garn gewickelt ist, über Bohrungen eines Körpers *C* (Fig. 217 und 218) gesteckt, welcher, luftdicht an den Trennungswänden von Vertiefungen eines zweiten feststehenden Körpers *B* anliegend, bei seiner

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 204.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 292; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 392.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 299.

Umdrehung über diesen hinweggleitet. Dadurch werden die Garnwickel nach einander mit den Vertiefungen in Verbindung gebracht, in welche durch geeignete Saug- oder Druckvorrichtungen Luft oder Flüssigkeit entweder von aussen nach innen oder umgekehrt geführt wird. Behufs

Fig. 217.

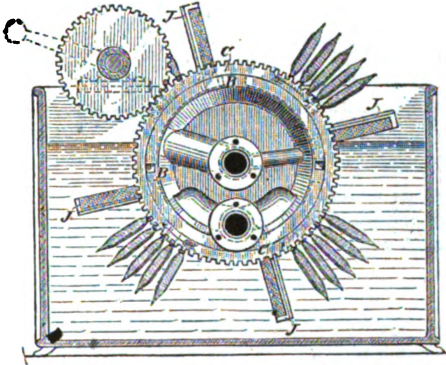
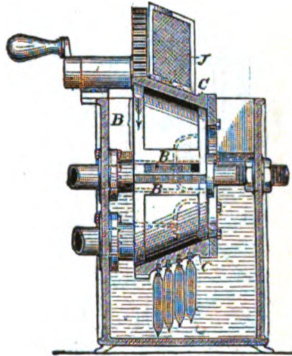


Fig. 218.

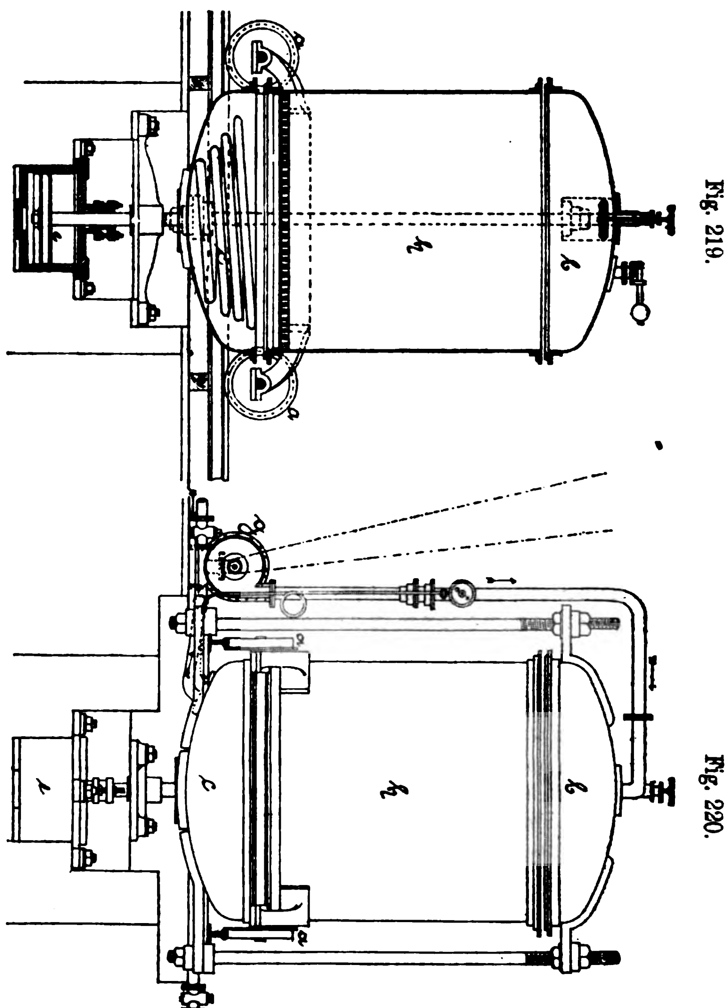


Freihaltens der Garnwickel von dem Schaume und den Unreinigkeiten der Eintauchflüssigkeit sind auf dem kreisenden Körper *C* zwischen je zwei benachbarten Abtheilungen von Garnwickeln winkelförmige oder schräg stehende Siebe *J* angebracht.

Bei der Maschine zum Färben, Bleichen u. s. w. von Garn in Strähnen von C. Corron (*D. R. P. Nr. 42 302) erfolgt das Versetzen und Umziehen der Strähne selbstthätig dadurch, dass die die Strähne tragenden und auf den Rand des die Flüssigkeit enthaltenden Bottichs unbeweglich liegenden Stöcke nach einander von kreisenden Armen oder Scheibenrädern eines auf dem Bottich sich hin und her bewegenden Wagens auf der einen Seite des ersteren selbstthätig erfasst, sammt den daran hängenden Strähnen gehoben und auf der entgegengesetzten Seite desselben wieder abgelegt werden, wobei die Stöcke behufs Umziehens der Strähne zugleich eine Drehbewegung um ihre eigene Achse ausführen.

Kessel zum Kochen, Waschen und Tränken von Faserstoffen von C. Haubold (D. R. P. Nr. 42 933). Der mittlere Theil *h* (Fig. 219 bis 221 S. 1102) ruht auf Rädern. Der Deckel *b* und der Boden *c* können dagegen nur nach oben und unten zu bewegt werden, und zwar durch hydraulische Presse oder durch Dampfcylinder *e*. — Bei der Verwendung wird der cylindrische Theil des Kessels *h* mit Gewebe, Garn o. dgl. gefüllt, dann, wie aus Fig. 221 ersichtlich, zwischen Deckel *b* und Boden *c* gebracht. Hierdurch werden Boden *c* und Deckel *b* fest auf den Cylinder *h* aufgedrückt und mit demselben verbunden. Es wird Dampf eingelassen oder die Pumpe *g* zum Kreisen der Flüssigkeit in Betrieb gesetzt, je nachdem das Füllgut verlangt. Ist dieses geschehen,

so wird Boden *c* und Deckel *b* wieder vom Cylinder *h* entfernt, der Wagen *h* herausgefahren, ein frischer Wagen *h* zwischen Boden *c* und

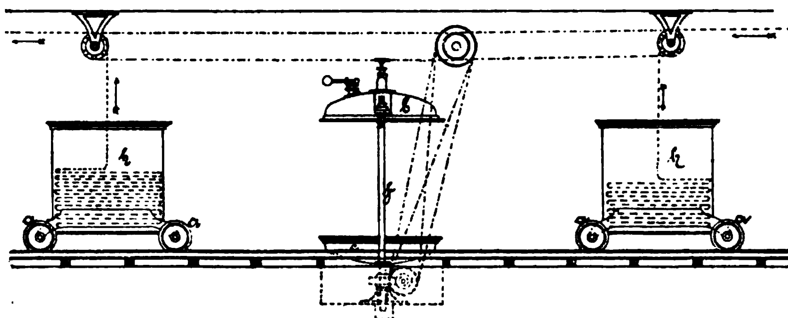


Deckel *b* gebracht und der Process beginnt von neuem, während der vorher behandelte Wagen *h* entleert und frisch gefüllt wird.

Selbstthätige Umsteuerung für Färbmaschinen von Th. C. Fawcett (D. R. P. Nr. 44 840). Die Bewegungsrichtung der zu behandelnden Waare wird unter Vermittelung eines Druckwalzenpaares dadurch selbstthätig geändert, dass die eine Walze desselben durch eine auf der Waare befestigte Leiste o. dergl. von ihrer Gegenwalze

abgehoben wird und hierdurch ein um letzteres gelegtes Bremsband freigibt, welches dann bei der Weiterdrehung der Gegenwalze mitgenommen wird und eine Umsteuerung der Antriebsmechanismen bewirkt.

Fig. 221.



Beizen. Zur Darstellung mehrbasischer rhodanwasserstoffsaurer Aluminiumverbindungen löst J. Hauff (D. R. P. Nr. 42 682) die berechnete Menge Thonerdehydrat in neutralem Rhodanaluminium bei langsam steigender Temperatur auf. Die vierfach basische Verbindung $Al_2(CNS)_2(OH)_{12}$ soll sich ohne jegliche Zersetzung zur Trockne eindampfen und unverändert wieder in Wasser auflösen lassen. Diese mehrfach basischen Aluminiumrhodanide oder Rhodanthonerden sollen ebenso wie die bekannten weniger basischen Salze als Beizen in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet werden.

Statt des sehr unbeständigen, die üblichen Transportgefässe angreifenden Fluorantimons, welches als Ersatz des Brechweinsteins versucht worden ist, werden nach R. Köpp & Cp. (D. R. P. Nr. 41 829) die Alkalidoppelsalze des Fluorantimons, nämlich die Verbindungen desselben mit 1, 2 oder 3 Mol. Fluorkalium, Fluornatrium oder Fluorammonium vorgeschlagen, welche in festem Zustande wie üblich verpackt werden können, sich wie das Fluorantimon und der Brechweinstein in Wasser ohne Zersetzung lösen, aber zu einem bedeutend niedrigeren Preise herzustellen sind. (Vgl. J. 1887. 1160.)

Nach Versuchen von E. Kopp und S. Bruère[1]) kann das Köpp'sche Doppelsalz und das Antimonsalz von de Haën (S. 524) den Brechweinstein im Zeugdruck nicht ersetzen, da diese Verbindungen weniger lebhafte Farben, angeblich wegen zu grosser Acidität, lieferten, Sodazusatz aber nicht angänglich war.

Die mit Fluorchrom (S. 515) auf Wolle erhaltenen Farben sind nach H. Lange[2]) sehr rein und satt; Blauholz wird schön blau, Gelbholz rein gelb. Alizarinorange und Alizarinroth werden schön braun

1) Bullet. de Rouen 1888 S. 69.
2) Leipziger Monatsschrift 1888, Sonderabdr.

fixirt; Alizarinblau wird etwas röther als bei Anwendung von chromsaurem Kali. Die mit Fluorchrom angesottene Wolle hat ein hellgrünliches Aussehen; es wird Chromoxyd direkt auf der Faser niedergeschlagen. Mit chromsaurem Kali angesotten wird die Wolle je nach der Zeitdauer des Ansiedens gelb bis grünlich; ist sie grün, so hat hierbei jedenfalls eine Oxydation der Wollfaser bei gleichzeitiger Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd stattgefunden, und erklärt sich hieraus der Umstand, dass die Wolle hierbei stets etwas angegriffen, bez. rauher und härter wird. — Bei Anwendung von Fluorchrom scheint die Menge des fixirten Farbstoffes in solchem Verhältniss zu stehen zur Stärke des angewendeten Ansuds, dass je stärker der Ansud, desto mehr Farbstoff fixirt wird. Dies ist beim chromsauren Kali nicht immer der Fall, da die auf der Faser befindliche Chromsäure stark oxydirend wirkt und so grössere Mengen mancher Farbstoffe zerstört. So gibt z. B. ein Ansud mit 5 Proc. chromsaurem Kali vom Gewicht der Wolle mit Blauholz nur matte graue Färbungen. — Wollgarn mit Fluorchrom längere Zeit angesotten zeigt keine Neigung zum Filzen und bleibt sehr weich. Ueberhaupt konnte bis jetzt keinerlei ungünstige Einwirkung dieses Salzes auf Wollfaser und Farben beobachtet werden; auch zeigten sich letztere nach längerer Belichtung (im Winter) ebenso echt als die mit chromsaurem Kali hergestellten. Die mit Fluorchrom angesottene Wolle netzt sich leicht im Ausfärbebad; der Farbstoff wird mit steigender Temperatur langsam und gleichmässig fixirt und die Farbbäder werden gut ausgezogen. Tuche werden z. B. mit Alizarinblau gleichmässiger und besser durchgefärbt als bei einem Ansud mit chromsaurem Kali. — Kupfer wird durch Fluorchrom stark angegriffen; es ist daher das Ansieden in Holzgefässen auszuführen. Die in Kupferkesseln angesottene Wolle hat ein schmutziggelbliches Aussehen und die Farben sind nur von geringer Lebhaftigkeit. Der Werth des Fluorchrom beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit und der unschädlichen Eigenschaft der frei werdenden Fluorwasserstoffsäure Faser und Farbstoffen gegenüber. Dazu kommt noch, dass auch in Fällen, bei denen uns das chromsaure Kali seiner oxydirenden Eigenschaften wegen im Stich lässt, das Fluorchrom gut zu gebrauchen ist. So war es bisher nicht möglich, mit Indigo vorgeblaute Wolle durch chromsauren Kali-Ansud ohne bedeutenden Verlust an Indigo zu überfärben; mit Fluorchrom lässt sich dies leicht ausführen, ohne den Indigogrund zu schädigen. Garne wurden z. B. eine Stunde angesotten mit 4 Proc. Fluorchrom und 2,5 Proc. Weinstein für diese dunkeln Färbungen, gespült und ausgefärbt in gewöhnlicher Weise mit

20	Proc.	Alizarinorange,
4	„	Alizarinroth S,
15	„	Anthracenbraun,
20	„	Galleïn,
10	„	Galloflavin,
5	„	Coeruleïn SW,
5	„	Alizarinblau SW.

Analyse der Türkischrothöle. F. Breinl[1]) zeigt, dass das Verfahren von Stein (J. 1879. 1089) zur Bestimmung des Gesammtfettgehaltes von Türkischrothöl ganz ungeeignet ist. Die darnach erhaltenen Resultate können nicht einmal als ein genaues Maass für die Summe der auf Grund der bisherigen Erfahrungen als wirksam bezeichneten Bestandtheile von Türkischrothölen, d. i. Neutralfett, Fett-, beziehungsweise Oxyfettsäuren, Fettschwefelsäuren und deren Salze dienen, da die ausgesalzenen Massen immer, unter Umständen sogar sehr beträchtliche Mengen von Wasser enthalten. In dieser Beziehung würde sogar der blosse Trockengehalt der Türkischrothöle ein genaueres Maass für den Werth derselben abgeben als das Stein'sche Gesammtfett. — Die Untersuchung zweier Oele ergab:

	I	II
Na_2O, gebunden an Fettsäuren und Fettschwefelsäuren	2,12	1,52
NH_3, gebunden an Fettsäuren und Fettschwefelsäuren	—	1,60
SO_3, gebunden an Fettsäuren	2,41	3,24
Na_2SO_4	0,25	1,10
Trockenrückstand	40,27	48,90
Asche	4,88	4,59

Da beide Oele gegenüber Phenolphtaleïn sauer reagirten, so wurde versucht, die Menge der darin enthaltenen freien Säuren (Fettsäuren, beziehungsweise Fettschwefelsäuren) durch Titration mit Alkalien zu bestimmen. Bei dem ammoniakfreien Oele I gelang dies sehr leicht, da der Farbenumschlag sehr deutlich war; beim Oele II hingegen trat derselbe nicht so scharf ein, weder bei Anwendung von Phenolphtaleïn, noch anderer, bei Gegenwart von Ammonsalzen in Betracht kommender Indicatoren. Es wurden gefunden im Oel I ein Säuregehalt entsprechend 1,18 Proc. Na_2O, im Oel II ein Säuregehalt entsprechend 1,50 Proc. Na_2O. Obzwar es nun freilich sehr wahrscheinlich ist, dass von den in den Türkischrothölen I und II enthaltenen Säuren die schwächste, d. i. die Ricinusölsäure, in freiem Zustande vorhanden ist, so wurde doch eine Berechnung der Menge der freien Säure unterlassen, da es nicht ausgeschlossen ist, dass die saure Reaction der Oele wenigstens zum Theile auch durch die Anwesenheit saurer fettschwefelsaurer Salze, zum Beispiel $C_{17}H_{32}\left\{\begin{matrix}SO_4Na\\COOH\end{matrix}\right.$ bedingt sein kann. — Gegenüber Methylorange reagirten beide Oele alkalisch. Bei der Titration der wässerigen Lösungen der Oele mit Säuren wurden dabei sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten. Aus der Menge der bei diesen Titrationen verbrauchten Säure ergab sich ein Alkaligehalt für Oel I 1,15 Proc. Na_2O, für Oel II 3,09 Proc. Na_2O. — Unter der Voraussetzung, dass die Fettschwefelsäuren, d. s. Aetherschwefelsäuren der Oxyfettsäuren, ebenso wie die ihnen entsprechenden sauren schwefelsauren Salze gegenüber Methylorange sauer reagiren, müssen sich die durch Titration der Tür-

1) Mittheil. des technolog. Gewerbemus. in Wien, Sect. f. chem. Gewerbe 1888 S. 37.

kischrothöle mit Säuren ermittelten Procente als Alkali zusammensetzen: 1. aus dem gesammten an Fett-, beziehungsweise Oxyfettsäuren gebundenen und 2. aus der Hälfte des in den neutralen fettschwefelsauren Salzen enthaltenen Alkalis. — Aus den Resultaten der Analyse der ursprünglichen Oele ergibt sich nun, dass die Voraussetzung richtig ist: Die Menge des Alkalis, welches an Fettschwefelsäuren überhaupt gebunden sein kann, entspricht der Menge der an Fettsäuren gebundenen Schwefelsäure; die Hälfte dieses Alkalis (berechnet auf Na_2O) beträgt demnach für Oel I 0,93 Proc. Na_2O, für Oel II 1,30 Proc. Na_2O. Zieht man diese Werthe von der Menge des gesammten an Fettsäuren und Fettschwefelsäuren gebundenen Alkalis (berechnet auf Natron) ab, so ergibt sich für Oel I ein Unterschied von 1,19 Proc. Na_2O, für Oel II von 3,15 Proc. Na_2O. Subtrahirt man von diesem durch Titration der Oele mit Säure gefundenen Natrongehalte die Hälfte des Natrons, welches von den Fettschwefelsäuren gebunden werden kann, so ergibt sich (unter der Voraussetzung, dass saure fettschwefelsaure Salze nicht gleichzeitig neben neutralen Salzen von Fettsäuren und Oxyfettsäuren vorhanden sind) die Menge des an die letztgenannten Säuren gebundenen Natrons, d. i. für Oel I 0,25 Proc. Na_2O, für Oel II 1,79 Proc. Na_2O. — Somit kann man auch auf einfachem maassanalytischen Wege einige, für die Praxis vielleicht nicht unwichtige Aufschlüsse über die Zusammensetzung von Türkischrothölen erhalten. So kann es z. B. für den mit einem solchen Oele in der Färberei und Druckerei erzielbaren Erfolg nicht gleichgiltig sein, ob die in demselben enthaltenen Fettsäuren und Fettschwefelsäuren ganz oder nur theilweise neutralisirt sind. Da nun gewiss die meisten, in der Praxis verwendeten Türkischrothöle, selbst wenn sie sich im Wasser klar lösen, ebenso wie die Oele I und II, noch freie Säuren enthalten, so wird sich eine Titration derselben mit Alkalien immer empfehlen, weil dadurch, wenn auch nicht immer der absolute Gehalt an freier Säure, so doch wenigstens ein Maass für die Grösse desselben ermittelt werden kann.

Färberei. Zur Prüfung der Vorgänge, welche beim Färben von Wolle und Seide mit basischen Theerfarbstoffen stattfinden, färbte E. Knecht[1]) Wolle und Seide mit Fuchsin und bestimmte die in Lösung gebliebene Salzsäure. Er schliesst aus den Versuchen, dass das Färben thierischer Fasern mit den basischen Theerfarben nicht eine einfache mechanische Absorption, sondern eine quantitative chemische Umsetzung ist. Erstens ist die Flüssigkeit neutral geblieben; die Salzsäure hat sich mit dem Ammoniak und wahrscheinlich auch mit anderen bei der theilweisen Zersetzung der Wolle sich bildenden basischen Stoffen verbunden. Zweitens lässt sich Wolle in der farblosen wässrigen Lösung von Rosanilin intensiv fuchsinroth färben ohne Gegenwart von Säure. — Gibt man nun zu, dass das Färben von Wolle mit

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 1557 u. 2804; Chemikerztg. 1888 S. 1172.

diesen basischen Farbstoffen wenigstens ein chemischer und nicht ein mechanischer Vorgang ist, so erhebt sich zunächst die weitere Frage: Was für Verbindungen bilden sich auf der Faser beim Färben mit diesen Farbstoffen? Diese Frage lässt sich heute noch nicht entscheiden. Wolle und Seide sind höchst wahrscheinlich sehr zusammengesetzte (vielleicht nicht einmal einheitliche) Körper, über deren chemische Zusammensetzung wir gegenwärtig nichts weiteres wissen als die empirischen Formeln und diese auch nicht einmal mit Sicherheit. Wir wissen aber, dass sich unter ihren Zersetzungsprodukten, welche sich z. B. beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure bilden, Amidosäuren vorfinden, die nicht nur der Fettreihe, sondern auch der aromatischen Reihe angehören. Es ist nun kaum denkbar, dass die Amido- sowohl als die Carboxylgruppen dieser Amidosäuren durch blosses Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure aus diesen Faserstoffen ohne weiteres erzeugt werden könnten. Die Gruppen müssen wohl im ursprünglichen Material vorhanden sein, nur sind sie da wahrscheinlich an viel zusammengesetztere Atomgruppen gebunden. Wenn es gelingen sollte, diese Ansicht zu beweisen, so wird dadurch die chemische Theorie bedeutend verstärkt. Man könnte sich leicht vorstellen, dass sich die Farbbase beim Färben mit den im Keratin oder im Fibroïn enthaltenen Carboxylgruppen zu einem unlöslichen oder schwerlöslichen Lacke vereinigt, während beim Färben mit sauren Farbstoffen sich die Farbsäure mit der Amidogruppe vereinigt und so eine andere Art von gefärbtem Lack bildet. Kocht man ferner Wolle mit einem Gemenge von 2 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser, so beginnt dieselbe schon nach etwa 30 Minuten sich aufzulösen, und es hat sich nach 2 Stunden bis auf einen unbedeutenden Rückstand alles aufgelöst. Nach dem Verdünnen und Filtriren erhält man eine klare hellbraune Lösung, die, mit wässerigen Lösungen der sauren Theerfarbstoffe zusammengebracht, intensiv gefärbte Niederschläge bildet, welche in Wasser oder in verdünnten Säuren unlöslich sind, sich aber in Alkalien mit Leichtigkeit auflösen. Aus den alkalischen Lösungen wurden die Lacke durch Säuren wieder niedergeschlagen. Mit Gerbsäure erhält man einen voluminösen grauen Niederschlag, während Kaliumbichromat einen gelben, krystallinischen Niederschlag erzeugt. Beim sorgfältigen Neutralisiren der Lösung erhält man einen käsigen Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet eine harte, braune, amorphe Substanz darstellt, die sich in Alkalien leicht, in Säuren schwer auflöst. Deren Lösung in verdünnter Schwefelsäure besitzt der ursprünglichen Lösung ähnliche Eigenschaften. Es lag nun sofort die Vermuthung nahe, es könnte der lackbildende Stoff aus Leucin, Tyrosin oder einer der andern aus Wolle erhaltenen Amidosäuren bestehen. Weder Leucin noch Tyrosin erzeugten aber in saurer Lösung mit den sauren Theerfarbstoffen die geringste Trübung. — Von den Farblacken wurden bisher nur zwei dargestellt und näher untersucht. Der mit Krystallponceau 6 R. (Cassella) erhaltene, dessen Menge ungefähr 10 Proc. des Gewichts der angewandten Wolle beträgt, bildet nach dem Eintrocknen eine glänzende, bei auf-

70*

fallendem Lichte fast schwarz, bei durchgehendem Lichte aber tief roth erscheinende Substanz, die in verdünnter, kalter Schwefelsäure unlöslich ist, in kochendem Wasser sich dagegen etwas auflöst; beim Erkalten scheidet sich dieselbe wieder in roth gefärbten, mikroskopischen Warzen aus. In Alkalien löst sich der Lack mit Leichtigkeit auf und wird auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden. In Alkohol ist der Lack schwer, in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Der mit Löslichblau erhaltene Lack bildet eine poröse, metallisch glänzende Masse, welche in ihren Eigenschaften der vorhergehenden gleicht. Beim Lösen von Wolle in verdünnter Natronlauge erhält man eine Lösung, welche mit Schwefelsäure angesäuert und von dem sich bildenden voluminösen Niederschlage abfiltrirt, mit den sauren Theerfarben ebenfalls unlösliche Läcke bildet. Eine Auflösung von Seide in mässig verdünnter Schwefelsäure erzeugte ebenfalls mit Krystallponceau und mit Löslichblau unlösliche Farblacke. Es ist nun hierdurch erwiesen, dass sich aus den thierischen Fasern eine Substanz darstellen lässt, welche mit den sauren, substantiven Theerfarbstoffen unlösliche Lacke bildet. Ob sich aber dieselbe in der ursprünglichen Fasersubstanz vorfindet, oder sich allmählich beim Färben (im sauren Bade) bildet, lässt sich nur durch weitere Versuche bestimmen. — Weitere Versuche ergaben, dass Wolle, Seide und Baumwolle gemeinschaftlich die Eigenschaft besitzen, Säuren aus verdünnten Lösungen aufzunehmen. Bei der Siedehitze erscheint die Verwandtschaft zu Schwefelsäure am grössten für Wolle, dann folgt Baumwolle und zuletzt Seide. Durch Kochen in Wasser wird die freie Säure aus der Faser langsam und nur theilweise ausgezogen. — Bei der Schafwolle scheint der Absorption eine chemische Verbindung zu Grunde zu liegen. Dies ergibt sich theilweise aus der Anwesenheit gebundenen Ammoniaks in der Lösung, in der das Material gekocht wurde, bestimmter aber aus den mit Salzsäure erhaltenen Resultaten. Alle Säure kann durch fortgesetztes Kochen entfernt werden. Die zuerst als bleibend absorbirt betrachtete Säure ist einfach durch irgend einen basischen Bestandtheil der Faser oder durch mehrere solcher Bestandtheile neutralisirt worden. Die Absorption von Chromsäure beim Beizen mit doppelt chromsaurem Kali oder Natron ist diesem Verhalten analog, und hat wahrscheinlich eine chemische Verbindung zur Ursache. — Wolle absorbirt beträchtlich mehr Kalilauge als Baumwolle. Die Lauge kann aber gänzlich durch Kochen mit Wasser entfernt werden. Durch Kochen mit 15 Proc. Alaun bewirkt die Wolle eine theilweise Zersetzung des Salzes, indem freie Säure in der Lösung bleibt. Thonerde und Schwefelsäure scheinen in ziemlich gleichem Verhältnisse absorbirt zu werden. Für neutrale Salze scheinen die Gespinnstfasern sehr wenig Anziehungskraft zu besitzen. (Vergl. J. 1887. 1162.)

Schafwollfärberei. Nach Versuchen von F. Breinl[1]) bewirkten Säuren oder Alkalien besonders dann, wenn die damit genetzten

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 690.

Stücke heiss (in der Rähmmaschine) getrocknet oder decatirt wurden, auffallende Verschiedenheiten in der Färbung, welche sich dadurch kennzeichneten, dass die mit Alkalien oder Säuren behandelten Stellen lichter oder dunkler gefärbt erschienen, als die reine Waare. Diese Ungleichheiten traten häufig, sogar dann noch auf, wenn die Stoffe vor dem Färben wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht wurden, bis dieselben keine nachweisbare Menge von Alkalien oder Säuren enthielten. Von Säuren wurde bisher nur verdünnte Schwefelsäure in einer Concentration bis zu 4° B. (sowie dieselbe zum Carbonisiren meist gebraucht wird) verwendet. Bei den mit solcher Säure präparirten Stoffen waren Ungleichheiten in der Färbung wohl zu Beginn des Färbens immer bemerkbar; beim Färben mit basischen Farbstoffen waren die säurehaltigen Stellen anfangs lichter, beim Färben mit Säurefarbstoffen dunkler als ihre Umgebung. Diese Verschiedenheiten in der Färbung der Stoffe verloren sich jedoch sehr häufig beim längeren Verweilen der Waare im Farbbade, besonders dann, wenn sehr verdünnte Säure (1 bis 2° B.) verwendet, die Waare nicht gedämpft und vor dem Färben wiederholt ausgekocht wurde. Bringt man einen mit einer verdünnten Schwefelsäure von etwa 4° B. stellenweise genetzten und dann getrockneten Stoff in eine warme Lösung eines Säurefarbstoffes (Ponceau, Indigocarmin), so färben sich die säurehaltigen Partien augenblicklich viel intensiver als der übrige Stoff, geben jedoch beim längeren Verweilen in dem kochenden Farbbade ihren Farbstoff allmählich wieder ab und erscheinen dann höchstens im durchgehenden Lichte etwas stärker gefärbt als die Umgebung. Werden aber die mit Schwefelsäure von 4° B. stellenweise genetzten Stoffe nach dem Trocknen noch decatirt und dann (nach entsprechendem Netzen) mit Säurefarbstoffen im sauren Bade ausgefärbt, so erscheinen die mit Säure behandelten Stellen auch nach lange anhaltendem Kochen im Farbbade häufig noch dunkler gefärbt als die reine Waare. Beim Färben säurefleckiger Schafwollstoffe mit adjectiven Farbstoffen nach vorhergehendem Beizen wurden bisher wenig übereinstimmende Resultate erhalten. — Viel häufiger traten auffallende Ungleichheiten in der Färbung bei den mit alkalischen Flüssigkeiten behandelten Schafwollstoffen auf. Bei den diesbezüglichen Versuchen wurden die Stoffe mit Lösungen, welche 0,5 bis 1 Proc. Soda bez. Aetznatron enthielten, stellenweise genetzt, dann heiss getrocknet und zuweilen decatirt. Bei der decatirten Waare wurde meist schon eine theilweise Zerstörung der Schafwollfasern wahrgenommen, welche sich dadurch kundgab, dass die alkalihaltigen Stellen nicht nur gelbbraun gefärbt waren, sondern auch eine geringere Festigkeit besassen. Färbt man die so behandelte Waare nach einmaligem Netzen in heissem Wasser mit basischem Farbstoffe im neutralen Bade, so werden die alkalihaltigen Stellen immer lichter als die Umgebung, jedenfalls deshalb, weil das noch vorhandene Alkali die farblosen Farbbasen ausscheidet und so gewissermaassen als Reserve wirkt. Wäscht man jedoch die Stoffe vor dem Färben so lange, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigt, so werden die vorher mit

Alkalien behandelten Stellen durch basische Farbstoffe dunkler gefärbt, als die umliegenden reinen Partien der Schafwollstoffe. — Auffallenderweise wurden unter gewissen Bedingungen die mit Alkalien behandelten Stoffe auch durch einzelne Säurefarbstoffe dunkler gefärbt, ausnahmslos war dies beim Färben mit Alkaliblau der Fall. Adjective Farbstoffe färbten die mit Alkalien präparirten Theile der Schafwollgewebe nach vorhergehendem Beizen mit Thonerde-, Eisen- und Kupfersalzen dunkler; diese dunkle Färbung tritt besonders bei Anwendung von Blauholz sehr deutlich hervor. Beim Beizen mit chromsauren Salzen allein, sowie bei Verwendung von Zinnsalzen als Beizen traten nur selten merkliche Farbenunterschiede auf. — Bei grösseren Sodaflecken erscheinen insbesondere deren Ränder sehr dunkel; ausserdem tritt hier auch früher eine Zerstörung der Fasern ein als in der Mitte der ursprünglichen Sodaflecke, was offenbar auf eine Capillaritätswirkung zurückzuführen ist. Dass diese dunklere Färbung der mit Alkalien behandelten Schafwolle nicht durch die gelbbraune Färbung bedingt wurde, welche die weissen Stoffe bei der Einwirkung von Alkalien annehmen, sondern darauf zurückzuführen ist, dass wirklich mehr Farbstoff bez. Beize aufgenommen wurde, wurde einerseits durch colorimetrische Vergleichung der durch Abkochen mit Lösungsmitteln erhaltenen gefärbten Flüssigkeiten, andererseits durch Aschenbestimmungen nachgewiesen. So enthielten z. B. die dunklen Flecke in holzblau gefärbten Stoffen 2,35 Proc., die fehlerfreie Waare blos 2,06 Proc. Aschenbestandtheile (vorwiegend mineralische Beizen). Ein Vergleich der durch Abkochen gleicher Gewichtsmengen der dunkelfleckigen und nichtfleckigen Theile des Schafwollstoffes mit gleichen Mengen verdünnter Salzsäure erhaltenen gefärbten Flüssigkeiten ergab, dass die dunklen Stellen des Stoffes mindestens doppelt soviel Farbstoff (Hämateïn) enthielten, als die reine Waare. — Diese Thatsachen liessen vermuthen, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Schafwolle aus letzterer durch Zersetzung ein oder mehrere Stoffe (wahrscheinlich Säuren bez. deren Alkalisalze) entstehen, welche ähnlich den Gerbstoffen die Eigenschaft haben, basische Farbstoffe und Metallsalze zu fällen und daher der Schafwolle in erhöhtem Maasse die Fähigkeit verleihen, letztere aufzunehmen. Diese Zersetzungsprodukte können entweder unlöslich oder löslich sein; in letzterem Falle müssten sie jedoch, ähnlich den substantiven Farbstoffen, Gerbstoffen u. dgl. eine gewisse Affinität zur Faser selbst besitzen, zufolge welcher sie auch trotz wiederholten Waschens noch von derselben zurückgehalten würden. Andererseits machten es auch die mit säurefleckigen Schafwollstoffen wenigstens beim Färben mit Säurefarbstoffen gewonnenen Resultate wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung von Säuren auf Schafwolle ein oder mehrere Zersetzungsprodukte entstehen, welche mit gefärbten Sulfosäuren unlösliche Verbindungen geben. — Von den Zersetzungsprodukten der Schafwolle sind nun allerdings schon mehrere bekannt, genauer aber nur die einfacheren: Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin u. A. Von diesen wurde das Leucin und die Asparaginsäure sowie deren Salze,

welche jedenfalls bei der Einwirkung von Alkalien auf Schafwolle zunächst entstehen, bezüglich ihres Verhaltens zu Farbstoffen und Beizen etwas näher untersucht. — Leucinlösungen fällen basische Farbstoffe aus ihren Lösungen nur sehr unvollständig, hingegen werden diese durch die Alkalisalze des Leucins fast vollständig (offenbar als Leucinsalze) gefällt. Mit den Lösungen von Säurefarbstoffen sowie von den gewöhnlichen Beizen geben weder Leucin noch dessen Alkalisalze Niederschläge. Kalt gesättigte Lösungen von Asparaginsäure und deren Salzen fällen weder basische noch saure Farbstoffe, noch Beizen. — Darnach wäre es also höchstens möglich, die beim Färben mit basischen Farbstoffen auftretende dunklere Färbung der mit Alkalien behandelten Schafwollstoffe unter der freilich nicht sehr wahrscheinlichen Voraussetzung zu erklären, dass die bei der Zersetzung von Schafwolle gebildete Alkaliverbindung des Leucins von der Faser zurückgehalten wird. Da weitere Zersetzungsprodukte der Schafwolle nicht zur Verfügung standen, so wurden die durch Kochen von Schafwolle mit Alkalien und Säuren erhaltenen Lösungen der verschiedenen Zersetzungsprodukte in nahezu derselben Weise, wie dies von Knecht ausgeführt wurde, auf ihr Verhalten gegen Farbstoffe untersucht. Da von einigen praktischen Färbern behauptet wurde, dass gewisse dunkle Flecke beim Färben auch durch die blosse Einwirkung von Wasserdampf (beim Decatiren) auf die stellenweise durchnässte Waare vor dem Färben entstehen können, so wurden auch die durch Zersetzung von Schafwolle mit Wasser unter höherem Druck entstehenden Zersetzungsprodukte in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Schafwolle zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke langsam unter Bildung von mit Wasserdampf flüchtigen Basen und Schwefelwasserstoff. Wenn man Schafwolle im zugeschmolzenen Rohre durch mehrere Stunden auf etwa 150° erhitzt, so löst sie sich vollständig auf. Die so erhaltene gelbbraune, übelriechende Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und lässt beim Ansäuern einen flockigen, klebrigen Niederschlag fallen. Diese Flüssigkeit fällt die Salze der Erd- und Schwermetalle (Beizen — chromsaure Salze ausgenommen —), sie gibt mit basischen Farbstoffen sowie Benzidinfarbstoffen intensiv gefärbte Niederschläge; mit den übrigen Säurefarbstoffen (Säurefuchsin, Ponceau u. dgl.) wurden höchstens schwache Trübungen erhalten, erst nach dem Ansäuern entstanden gefärbte Niederschläge. Wird die wässrige, alkalisch reagirende Lösung der Zersetzungsprodukte der Schafwolle so lange mit verdünnter Säure versetzt, bis sie schwach sauer reagirt, der entstandene Niederschlag durch Filtration getrennt, so erhält man eine klare Lösung, welche mit allen Säurefarbstoffen (Azoverbindungen, Sulfosäuren der Rosanilinbasen u. s. w.) intensiv gefärbte Niederschläge gibt; selbst basische Farbstoffe werden dadurch aus ihren Lösungen gefällt, wenn das Filtrat nur schwach sauer reagirt; endlich gab dieses saure Filtrat auch mit $K_2Cr_2O_7$ eine gelbe Fällung. Mit anderen metallischen Beizen (Eisen-, Thonerdesalzen u. s. w.) wurden, so lange das Filtrat noch deutlich sauer

reagirte, keine merklichen Niederschläge erhalten. Neutralisirt man das Filtrat, was wegen der Anwesenheit von Ammonsalzen nur schwer vollständig zu erreichen ist, so erhält man auf Zusatz der erwähnten Beizen deutliche Niederschläge. — Der von dem sauren Filtrate getrennte Niederschlag verhält sich nach dem vollständigen Auswaschen der freien Mineralsäure gegenüber basischen und sauren Farbstoffen ebenso wie Schafwolle, nimmt vielleicht diese Farbstoffe in noch grösserer Menge auf als Schafwolle selbst. — Um den Einfluss der durch die Einwirkung von Säuren auf Schafwolle entstehenden Zersetzungsprodukte auf Farbstoffe und Beizen zu prüfen, wurde Schafwolle mit verdünnter Salzsäure (1:1) so lange gekocht, bis sie nahezu vollständig aufgelöst war. Die nach dem Verdünnen filtrirte gelbbraune Flüssigkeit gibt, ebenso wie die von Knecht durch Zersetzung von Schafwolle mit Schwefelsäure erhaltene, mit Säurefarbstoffen intensiv gefärbte Niederschläge und auch mit $K_2Cr_2O_7$ eine gelbe Fällung. Die vom Verf. erhaltenen, in Salzsäure löslichen Zersetzungsprodukte der Schafwolle fällen fast alle Säurefarbstoffe, selbst solche, deren freie Sulfosäuren in verdünnten Mineralsäuren löslich sind (wie Säureviolett, Ponceau, Indigcarmin u. s. w.); hingegen wurden mit reinem Säurefuchsin und Säuregrün keine Niederschläge erhalten. Basische Farbstoffe, sowie Thonerde-, Eisensalze u. s. w., werden wegen des Ueberschusses an freier Salzsäure nicht gefällt. Wird die saure Lösung der Zersetzungsprodukte mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich ebenso verhält, wie der aus den mit Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukten durch Ansäuern gefällte. Das von diesem Niederschlage getrennte Filtrat fällt selbst dann, wenn es noch schwach sauer reagirt, alle basischen Farbstoffe ebenso wie Tannin, ferner gibt dasselbe mit den meisten Säurefarbstoffen stark gefärbte Niederschläge; die Lösungen der Sulfosäuren der Rosanilinbasen (bez. deren Alkalisalze) werden dadurch entweder gar nicht oder doch nur äusserst unvollständig gefällt. Dieses indifferente Verhalten der Säurefarbstoffe der Rosanilingruppe steht vielleicht damit im Zusammenhange, dass dieselben aus ihren sauren Lösungen von Schafwolle nicht so vollständig ausgezogen werden als andere Säurefarbstoffe. — Wird Schafwolle mit Natronlauge von etwa 10° B. gekocht, bis sie sich vollständig gelöst hat, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich ebenfalls ein flockiger Niederschlag aus, welcher sich gegenüber Farbstoffen ebenso verhält, wie die früher erhaltenen im Wasser unlöslichen Zersetzungsprodukte der Schafwolle. Das neutralisirte Filtrat fällt alle basischen Farbstoffe, ebenso auch Thonerde-, Eisensalze u. s. w. Mit basischen Farbstoffen werden selbst dann noch intensiv gefärbte Niederschläge erhalten, wenn das Filtrat schwach sauer reagirt. In den Lösungen von Säurefarbstoffen bringt das neutrale Filtrat entweder gar keine Fällung oder nur eine ganz schwache Trübung hervor; auf Zusatz von Säure werden jedoch alle Säurefarbstoffe ohne Ausnahme gefällt. — Daraus geht hervor, dass bei der Zersetzung von Schafwolle mit Wasser, Säuren und Alkalien

sowohl wasserlösliche als auch im Wasser unlösliche Verbindungen entstehen, welche die Fähigkeit besitzen, verschiedene Farbstoffe und Beizen aus ihren Lösungen zu fällen. Auf das Vorhandensein solcher Zersetzungsprodukte ist vielfach das ungleichmässige Anfallen von Farbstoffen und Beizen auf Schafwollgeweben zurückzuführen. Der Umstand, dass wenigstens einzelne der wasserlöslichen Zersetzungsprodukte mit Farbstoffen und Beizen Niederschläge geben, lässt wohl kaum einen Zweifel darüber, dass dieselben mit den Farbbasen, gefärbten Sulfosäuren bez. Metallhydroxyden unlösliche chemische Verbindungen eingehen. Da nun Schafwolle sowie alle thierischen Fasern in viel höherem Maasse als Pflanzenfasern die Fähigkeit haben, Farbbasen und Metallhydroxyde aus deren Salzlösungen sowie auch gefärbte Sulfosäuren (Säurefarbstoffe) aus deren angesäuerten Lösungen aufzunehmen, so gewinnt dadurch die chemische Theorie des Färbens — wenigstens was die thierischen Fasern anbelangt — an grosser Wahrscheinlichkeit. Man braucht nur, wie dies Knecht bereits gethan hat, die Voraussetzung zu machen, dass die die Verbindungsfähigkeit der wasserlöslichen Zersetzungsprodukte mit Basen und Säuren bedingenden Atomgruppen (NH_2, COOH u. s. w.) in den thierischen Fasern wenigstens theilweise vorgebildet sind. Dass sich aber durch Kochen von thierischen Fasern mit Alkalien oder Säuren eine in diesen Fasern vorgebildete Substanz ausziehen liesse, welche die Verbindungsfähigkeit dieser Fasern mit Farbstoffen und Beizen bedingt, ist (nach dem chemischen Charakter dieser Fasersubstanzen, dessen Einheitlichkeit freilich noch nicht bewiesen ist, zu schliessen) mindestens doch höchst unwahrscheinlich. — Es ist jedoch, wie Knecht vermuthet, sehr leicht möglich, dass beim Färben thierischer Fasern mit Säurefarbstoffen durch den Einfluss der freien Mineralsäure des Farbbades auf die Faserstoffe Zersetzungsprodukte desselben entstehen, welche mit den gefärbten Sulfosäuren unlösliche Verbindungen geben. (Vgl. S. 1096.)

Die Fällung von Manganoydulsalzen mit Kaliumchromat und die Zusammensetzung der Bisterfarben untersuchten F. Breinl und J. Klaudy[1]). Darnach entstehen in der Kälte bei Einwirkung von Kaliummonochromat auf Manganoxydulsalze in der Regel braune Niederschläge; dieselben sind Doppelverbindungen von Kaliumchromat mit basischem Manganchromat; sie haben eine wechselnde Zusammensetzung, welche wesentlich abhängig ist von den quantitativen Verhältnissen der beiden Fällungsmittel und dem Verdünnungsgrade der Flüssigkeiten. Unter besonderen Umständen erhält man auch ein einfaches Kaliummanganchromat von der Formel $K_2CrO_4 . MnCrO_4 . H_2O$. Dasselbe zersetzt sich beim Waschen mit Wasser. In der Hitze entsteht unter allen Umständen ein basisches Manganchromat von der

1) Mittheil. des technolog. Gewerbemus. in Wien, Sect. f. chem. Gewerbe 1887; Sonderabdr.

Zusammensetzung $8MnCrO_4$ $7MnO$ xH_2O, welches auch den Bestandtheil des Balanche'schen Manganbisters bildet.

Zum Färben von Baumwolle zieht F. A. Gatty (Engl. P. 1886. Nr. 13 362) dieselbe durch eine mit Ammoniak versetzte Bleiacetatlösung, dann durch Dichromat u. dgl.

Zum Färben von Faserstoffen wollen Th. Maxwell und J. Young (D. R. P. Nr. 42 274) verschiedene unorganische Farbstoffe mit schweren Kohlenwasserstoffen gemischt auf die Stoffe spritzen.

Färben von Baumwolle und anderen pflanzlichen Fasern. Um nach J. H. Gartside und J. Barnes (Engl. P. 1887. Nr. 11 394) echte Färbungen von schwarz-, rehbraunen oder ähnlichen unter dem Namen „Khakee" bekannten Farben zu erhalten, werden folgende Bäder angewendet: 1. eine Lösung von Sumach oder anderen tanninhaltigen Stoffen; 2. eine Mischung von salpetersaurem Eisen und essigsaurem Chrom; 3. eine kochende Lösung von Kaliumbichromat; 4. eine kochende Lösung von Soda. Ausgenommen nach der ersten wird der Faserstoff nach jeder Behandlung gewaschen und zum Schluss der Einwirkung von Dampf ausgesetzt.

Souplefärberei bespricht G. Gianoli[1]). Bekanntlich werden Souples tadellos schwarz nur in St. Chamond bei Lyon gefärbt und trotz aller Anstrengungen, welche namentlich die Züricher Fabrikation zur Auffindung eines zuverlässigen Verfahrens in dieser Richtung gemacht hat, ist die Frage noch nicht endgültig gelöst, obgleich das Verfahren, welches auch in St. Chamond benutzt wird, ziemlich genau bekannt ist. Dasselbe besteht darin, dass man die passend vorbehandelte Seide in schwach alkalischem Wasser wäscht, dann in salpetersauem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenoxyd belädt, wäscht und in Ferrocyankalium blau färbt. Die Seide wird alsdann mit Gerbstoff beladen, indem man sie in einer passenden Lösung bei 90 bis 95° hantirt (meist wird zu diesem Zweck Kastanienholzextract verwendet). Es folgt eine Behandlung mit Zinnsalz zum Zweck der Fixirung des Gerbstoffes, und schliesslich ein Blauholzbad. Eine Behandlung mit Seifenlösung und Oelemulsion und endliches Absäuern vollenden den Process. Verf. hat nun Seide untersucht, welche nach diesem Verfahren einerseits in Italien (a), andererseits in St. Chamond (b) gefärbt war. Bei der Analyse zeigten diese Muster folgenden Gehalt an Metalloxyden.

	a	b
Eisenoxyd	7,30	8,48
Zinnoxyd	1,97	2,25
Kalk	0,73	0,13

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich nur im Kalkgehalt. Dem entspricht denn auch die Analyse der zum Färben der beiden Muster angewandten Wasser:

1) Textile Manufact. 1887 S. 78; Dingl. 266 S. 140.

	a	b
Fester Rückstand	0,2590	0,0379
Kalk	0,0935	0,0058
Magnesia	0,0222	0,0009
Schwefelsäure	0,0264	0,0104
Kieselsäure	0,0115	0,0077

Die in St. Chamond gefärbte Seide zeigte sich schon im äusseren Ansehen weit glänzender und weicher als die italienische. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte sich die französische Seide in sehr gleichmässiger Weise gefärbt, während die italienische mit kleinen Krystallen und anhängenden Fettpartikelchen beladen war. Die einzige Erklärung, welche Verf. für diesen Unterschied zu geben vermag, ist die auffallende Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Wassers beider Färbereien. Verf. glaubt, dass der Kalkgehalt des italienischen Wassers ein egales Auffärben des Schwarz verhindere.

Zum Anilinschwarzfärben von Pflanzenfasern behandeln F. Towlson und E. Weldon (Engl. P. 1887. Nr. 3389) dieselbe in einem Bade von Bichromat, Anilin und Salzsäure, trocknen, dämpfen, seifen und trocknen.

Zinkstaubküpe für Färbereizwecke, welche auf 100 bis 250 Grm. Indigo 0,5 bis 1 Kilogrm. Zinkstaub enthalten kann, versetzt F. E. Schmückert (D. R. P. Nr. 42002) mit 1 bis 3 Kilogrm. ammoniakhaltigem Peru-Guano und erwärmt auf etwa 65°. Das aus letzterem sich entwickelnde Ammoniak löst den Indigo und liefert eine Flotte, welche Wolle lebhaft und echt blau färbt.

Indigoküpe für Wollfärberei. B. Lindenberg[1]) empfiehlt folgende sogenannte Mehlküpe: 15 Kilogrm. Weizenmehl werden mit kaltem Wasser zu Milch gerührt und alle etwaigen Knoten zerdrückt, dann in die mit Wasser gefüllte und bis auf 81° geheizte Küpe gegeben und 6 Kilogrm. gemahlener Indigo und 30 Kilogrm. krystallisirte Soda zugesetzt, worauf man gut umrührt und der Gährung überlässt, die in 24 bis 48 Stunden eintritt. Dann wird täglich 3 mal, früh, Mittag und Abend, gerührt und gefärbt. Die Speisung erfolgt wenn nöthig mit

3 Kilogrm. Indigo,
3 „ Mehl,
6 „ krystall. Soda,

bei einer Temperatur von 69° Abends, so dass die Küpe am anderen Morgen die Färbetemperatur von etwa 62,5° zeigt. Will man keinen neuen Indigo zusetzen, so erwärme man trotzdem täglich mit 1 Kilogrm. Mehl und 2 Kilogrm. krystallisirter Soda, immer die Temperatur von 69° im Auge behaltend. Geschärft wird wie gewöhnlich mit Kalk, von dem man jedoch in keinem Falle mehr als $^1/_3$ der gesammten Sodamenge allmählich zugibt. — Die ausgebrauchte Indigoküpe kann man als eine gute und billige Buttersäurequelle betrachten. Hat man Stärkezucker zur Verfügung, so bietet derselbe ein gutes Hülfsmittel beim Zer-

1) Chemikerztg. 1888 S. 721.

reiben des Indigos. Die feinste Zertheilung dieser theuren Färbewaare ist eine Hauptbedingung bei der Küpe, und setzt Verf. deshalb beim Verreiben auf 6 Kilogrm. Indigo 1 Kilogrm. Aetzkali oder Natron und 2 Kilogrm. Stärkezucker zu. Auch ist es vortheilhaft, den entstandenen Brei, ehe man denselben in die Küpe bringt, vorher zum Kochen zu erhitzen, wodurch vollständige Aufschliessung selbst gröber gemahlenen Indigos erfolgt. — Zur warmen Zinkstaubküpe werden

3 Kilogrm. gemahlener Indigo,
6 „ Zinkstaub,
2 „ Aetznatron,
2 „ Aetzkalk

zusammen mit dem nöthigen Wasser gekocht, bis der Indigo reducirt ist, worauf man in die mit Wasser gefüllte Küpe, die auf 62,5° geheizt und mit 10 Liter neutralem schwefligsauren Natron von 20° Bé. versetzt wurde, einträgt, umrührt und absetzen lässt. — Zum Speisen nimmt man:

3 Kilogrm. Indigo,
3 „ Zinkstaub,
1 „ Aetznatron,
1 „ Aetzkalk,
5 Liter schwefligsaures Natron.

Ausserdem setze man zu 1 Kilogrm. Indigo noch 1 Kilogrm. krystallisirtes kohlensaures Natron. — Diese Küpe arbeitet sehr gut, verdirbt nie und kann jederzeit unterbrochen werden.

Primuline, eine von G. Green[1]) zuerst dargestellte Amidosulfosäure, kommt als gelbes Pulver im Handel vor, welches in heissem Wasser leicht löslich ist. Dasselbe färbt ungebeizte Baumwollstoffe direkt aus neutralem oder alkalischem Bade hellgelb. Die Haftbarkeit des Farbstoffes auf der Faser wird durch Hinzufügen von Natriumsulfat, -nitrat, -carbonat und -chlorid zum Bade erhöht. Das Gelb wird von Alkalien nicht verändert, von Säuren goldgelb gefärbt. Reducirende Stoffe sind ohne Einfluss auf den Farbstoff, während derselbe von oxydirenden Reagentien verändert wird, und zwar durch Chromsäure in Olive und durch Bleichkalk in Orange. Durch Behandeln des Primulins mit Salpetrigsäure unter Verwendung von Phenolen und Aminen bilden sich Azofarbstoffe, welche ausserordentlich haftbar und dauerhaft sein sollen, wenn sie auf der Faser erzeugt werden und in dieser Hinsicht die Benzidinfarben übertreffen und den Alizarinfarben gleichen sollen. — Zur Herstellung derselben färbt Green die Baumwolle zunächst aus einem mit Kochsalz versetztem Primulinebade, wäscht mit kaltem Wasser gut aus und zieht den Stoff darauf durch ein Bad von salpetrigsaurem Natrium, welches etwa 250 Grm. $NaNO_2$ auf 40 bis 80 Liter Wasser enthält und durch Schwefelsäure angesäuert ist. Die Bildung der Diazoverbindung geht sofort vor sich; die gelbe Farbe wird orange. Ohne Zeitverlust wird nun die Baumwolle in die mit den sogenannten Farbenent-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 179.

wicklern versehenen Bäder gebracht und die gewünschten Farben: roth, blau oder braun, erzeugt.

Alizarinätzroth auf dunklem Küpenblau bespricht ausführlich W. Wängler[1]). Wird eine kaltgesättigte Lösung von Ferricyankalium mit jener Menge von Wasser versetzt, welche einem etwa später erfolgenden Zusatze einer Thonerdebeizlösung entspricht, passend verdickt und gedruckt, so genügt das Durchziehen durch eine 10,5° B. starke Natronlauge, schon bei gewöhnlicher Temperatur, um ein schönes Weiss zu erhalten. Im Verlauf von 60 bis 80 Sekunden ist der grösste Theil des aufgedruckten Salzes von der Waare abgelöst, daher ein längeres Behandeln im alkalischen Bade keinen Zweck hat, was für die Praxis auch aus technischen Gründen wünschenswerth ist; in Folge letzterer ist man auch genöthigt, die Concentration des Laugenbades nicht unter 10° B. sinken zu lassen. Es wurde beobachtet, dass die Aetzung des Indigos vollständig und leicht nur auf mercerisirter Waare erfolge. Durch die Behandlung eines Baumwollgewebes mit starker Lauge ändert die Faser die Form ihres Querschnittes; der innere Hohlraum desselben verringert sich und das Gewebe wird dichter und gleichmässiger. Derart vorerst mercerisirte Waare zeigt nach dem Küpen eine viel feurigere und intensivere Farbe als das nicht präparirte Gewebe. Durch das „Mercerisiren“ erleidet die Waare eine mechanische Veränderung, welche für die Aufnahme des Indigofarbstoffes sehr günstig ist und auch dessen leichtere Aetzung ermöglicht. Die Erklärung dieser Thatsache kann nur in der Verdichtung der Faser und somit in der mehr an der Oberfläche derselben statthabenden Ablagerung des Farbstoffes zu suchen sein, wodurch letzterer auch der Oxydationswirkung der alkalischen Ferricyankaliumlösung leichter zugänglich wird. Gelingt es demnach, auf die hier angedeutete Weise ein schönes Aetzweiss auf dunkelblauem Küpengrund rasch und sicher zu erzeugen, so stellen sich doch der gleichzeitigen Fixation von Thonerdehydrat auf den geätzten Stellen Schwierigkeiten entgegen, da ja das Thonerdehydrat in Alkalien leicht löslich ist und somit die mit dem Ferricyankalium kalt aufgedruckte Thonerdeverbindung im nachfolgenden alkalischen Bade wieder aufgelöst wird. Es ist daher nöthig, entweder eine gegenüber dem Alkalieinflusse widerstandsfähigere Thonerdeverbindung zu verwenden, oder eine solche während des Aetzens auf der Faser zu erzeugen. — Durch Umsetzung von Alaunlösung mit Dinatriumhydrophosphat erhaltenes Thonerdephosphat wurde in verdünnter Salzsäure oder Oxalsäurelösung gelöst, der verdickten Ferricyankaliumlösung hinzugefügt und das damit bedruckte Zeug durch Ammoniakgas geführt, wodurch Salmiak bez. Ammoniumoxalat neben Thonerdephosphat entstand. Die Ammonsalze dienen als Schutz gegen die lösende Wirkung des Alkalis, ohne die Oxydation zu beeinflussen. Gelingt es auch auf diese Weise, rothe Muster auf blauem Grunde durch das nach

1) Mittheil. des technolog. Gewerbemus. in Wien, Sect. f. chem. Gewerbe 1888 S. 1.

der Fixation des Thonerdephosphates folgende Färben mit Alizarin zu erzeugen, so besitzt dieses Verfahren doch den grossen Uebelstand, dass die aufzudruckende Verdickung stark sauer reagirt und dadurch die „Rackel" des Rouleau angegriffen wird, oft auch die Faser leidet. — Bedruckt man Baumwollzeug mit einer passend verdickten Lösung von Aluminiumacetat, zieht durch eine Lösung von Aetznatron und Wasserglas und färbt schliesslich die auf der Faser fixirte Beize mit Alizarin, so erhält man ein gleichmässiges, lebhaftes Roth. Das mercerisirte und in der Küpe gefärbte Gewebe wird daher mit einer verdickten Ferricyankaliumlösung unter Zusatz eines löslichen Thonerdesalzes bedruckt, dann durch ein Gemenge von Aetznatron- und Wasserglaslösung gezogen, gewaschen und mit Alizarin gefärbt. — Bei der Zusammensetzung der Farbe ist darauf zu achten, die möglichst grösste Menge von Ferricyankalium auf die Faser zu bringen. Als Verdickungsmittel empfiehlt es sich, lichtgebrannte Stärke zu verwenden. Als Thonerdebeize wurde Thonerdeacetatlösung von 15° B. nach dem von Stein angegebenen Verfahren bereitet, benützt. Um ein schönes, feuriges Roth zu erzielen, muss die Farbe beim Druck durchschlagen, d. h. dünn sein und mit starker Pression gedruckt werden. Die mit solcher Farbe bedruckte Waare wurde auf verschiedene Art geätzt und den weiteren Behandlungen unterzogen. Die besten Resultate bezüglich der Aetzung und Fixation der Thonerdeverbindung wurden erhalten, wenn man das Laugenbad aus 4 Th. Aetznatronlösung von 13° B. und 1 Th. Wasserglaslösung von 34° B. zusammensetzte und die Waare gleich nach dem Drucke durch die 50° warme Lauge gehen liess, 20 bis 25 Sekunden genügen vollkommen zur Aetzung. Ein nach dem Aetzbade folgendes „Kuhkothen" mit arsensaurem Natron und Kreide war der Entwicklung des Roths nicht günstig. — Da der auf der Faser erzeugte Alizarinlack in der Regel ein Thonerdecalciumalizarat ist, wurde dem Thonerdeacetat Calciumacetat in wechselnden Mengen zugesetzt. Die Aetzung ging in all' diesen Fällen rascher vor sich, aber das erhaltene Roth entsprach nicht den Erwartungen. Es empfiehlt sich daher, nach der Aetzbehandlung die Waare vollständig auszuwaschen und ohne jeden weiteren Zusatz mit Alizarin (Flavo- oder Isopurpurin) auszufärben (das Färben geschah durch 30 Minuten bei 70° und durch 20 Minuten bei 80°). Nach dem Färben wird gewaschen, getrocknet, mit der für Alizarinroth üblichen Avivage geklotzt und eine Stunde gedämpft, gewaschen und geseift (15 Minuten bei 45° und 30 Minuten bei 60°). Schliesslich wird gewaschen und getrocknet.

Die Verwendung einiger neuer Farbstoffe bespricht H. v. Perger[1]). Benzoflavin (S. 698) ist als ein basischer Farbstoff geeignet, auf mit Tannin und Brechweinstein oder den neueren Ersatzmitteln für das letztere (de Haën's Antimonsalz und Koepp's Doppel-

---

1) Mittheil. des technolog. Gewerbemus. in Wien, Sect. f. chem. Gewerbe 1888 S. 55.

fluorid [S. 524]) gebeizte Baumwolle schön gelb zu färben. Bezüglich der Seifenechtheit kommt diese Färbung der mit Auramin erzeugten gleich, doch ist das Benzoflavin, wie Versuche lehrten, weitaus lichtempfindlicher als das Auramin. Der neue Farbstoff besitzt bedeutende Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperatur, Säuren und Chlor, und bedarf daher nicht der Vorsicht, welche bei der Anwendung von Auramin in gewissen Fällen nothwendig ist. Zum Drucke kann das Benzoflavin mit Tannin unter Zusatz von Aethyl-, bez. Methylweinsäure (auch Acetin ist sehr verwendbar) angewendet werden, und erfolgt die Fixirung auf bekannte Weise durch Brechweinstein oder ein anderes Antimonsalz. Mit Brillantgrün (Diäthylanilingrün) gibt das Benzoflavin zarte, grüne Töne, mit Safranin gemengt, erhält man Türkischrothnuancen. Der Farbstoff färbt auch direkt die Pflanzenfasern, nur sind die damit erzeugten Färbungen nicht waschecht. Wolle wird von Benzoflavin gleichfalls gefärbt, da aber gleiche Farbentöne sich mit den billigeren Azo- und Nitrofarbstoffen herstellen lassen, so besitzt das neue Gelb in dieser Beziehung weniger Bedeutung.

Um beim Zeugdruck Azofarbstoffe unmittelbar auf der Faser zu erzeugen, druckt man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 43 433) zuerst eine kalte concentrirte Lösung einer Diazo- oder Tetrazoverbindung mit einer üblichen Verdickung auf, lässt die Druckfarbe in einem kühlen Raume trocknen (man „verhängt kalt“) und lässt dann das Zeug durch eine alkalische Lösung einer aromatischen Oxyverbindung ziehen, wobei sich die Azofarbstoffe direkt innerhalb der Gewebefasern niederschlagen. Die Reihenfolge der Behandlungen ist umgekehrt, wie bei dem entsprechenden Verfahren der Färberei, welches aus dem Engl. P. 1880 Nr. 2757 von Holliday bekannt, für den Zeugdruck indessen praktisch nicht anwendbar ist. Bei dem neuen Verfahren werden mit Erfolg angewandt einerseits die Diazo- bez. Tetrazoverbindungen folgender Amine: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Alpha- oder Beta-Naphtylamin, Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Amidoazoxylol, Benzidin, Tolidin und Diamidodiphenoläther und andererseits die aromatischen Oxyverbindungen: Phenol, Resorcin, Alpha- und Beta-Naphtol und Dioxynaphtalin.

Die Entwicklung des Zeugdrucks bei den asiatischen Culturvölkern bespricht O. N. Witt[1]).

Arsenhaltige englische Kattune wurden nach L. Schmelck[2]) nach Christiania in grossen Mengen eingeführt. Innerhalb 2 Monaten wurden vom Stadtphysicate 80 Stück derartiger Gewebe, welche auf 1 Quadratcentim. bis 0,7 Grm. Arsenik enthielten, mit Beschlag belegt. (Vgl. S. 536.)

1) Verhandl. d. Vereins f. Gewerbfl. Sitzungsber. 1888 S. 252.
2) Revue fals. 1888 S. 128.

Die Reactionen zur Erkennung von Farbstoffen auf der Faser stellt R. Lepetit[1]) in übersichtlichen Tabellen zusammen.

Bei der Püfung der Widerstandsfähigkeit der Farbstoffe auf den Geweben gegen die Einwirkung des Lichtes ist nach J. Joffre[2]) auch die Beschaffenheit der Luft zu berücksichtigen; feuchte Luft befördert die Bleichung durch Sonnenlicht.

Um getrockneten Palmenwedeln das Aussehen frischer Wedel zu verleihen werden dieselben nach C. Metzner (D. R. P. Nr. 44 296) einige Stunden mit heissem Wasser behandelt, wodurch dieselben ihre ursprüngliche natürliche Gestalt und Biegsamkeit wieder erlangen. Dann werden sie gefärbt, indem man sie in ein Farbebad bringt, worin sie 10 bis 12 Stunden dem Kochen ausgesetzt werden. Das Farbebad besteht aus einer Lösung von Anilin- oder Methylfarben in heissem Wasser; ein Zusatz von Essigsprit lässt die Farbe besser annehmen. Aus dem Farbebad genommen, lässt man die Zweige auskühlen und spült sie dann in kaltem Wasser tüchtig ab. Hierauf hängt man sie zum Trocknen auf, lässt sie jedoch nicht so lange hängen, dass sie wieder zusammenschrumpfen. Diese Zweige kommen nun in ein Bad reinen Glycerins, in welchem sie je nach Grösse und Stärke 1 bis 3 Tage gelassen werden. Nach dem Herausnehmen lässt man sie erst über dem Bade abtropfen und alsdann, an trockenem Orte aufgehängt, völlig austrocknen. Hierzu ist je nach der herrschenden Temperatur eine Zeit von 6 bis 8 Tagen erforderlich. Nach dieser letzten Behandlung behalten die Zweige ihre natürliche Elasticität. Zum Schluss wird ihnen noch durch Ueberstreichen mit einem dünnen, schnell trocknenden Oellack ein mässiger Glanz verliehen, wie solchen die frischen Zweige besitzen.

Zum Wasserdichtmachen von Geweben wird Birkentheer empfohlen.

Wasserdichte Waaren stellt Chevallot in Bordeaux (Engl. P. 1886 Nr. 3095) dar, indem er die Waaren durch ein Bad aus Seife, Caseïn und Kalk zieht. Nach der Sättigung werden sie ausgepresst und in ein Bad von Aluminiumacetat eingetaucht. Zuletzt wird die Waare in kochendes Wasser gelegt, oder auch getrocknet und heiss gepresst.

Um Gewebe unverbrennlich zu machen werden dieselben nach H. Mc. Lea (Engl. P. 1887 Nr. 15 382) mit Chlorcalcium und Ammonphosphat behandelt.

Der Imprägnirapparat von G. E. Raymond in Chicago (*D. R. P. Nr. 39 360), um Papier u. dgl. mit Wachs, Paraffin und ähnlichen erhärtenden Stoffen gleichmässig zu tränken, besteht wesentlich in der Anwendung zweier Dochtreihen für den zu tränkenden Stoff, von

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 536; Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 1889 S. 1026.
2) Bullet. soc. chim. 49 S. 860.

denen die erste Reihe als Zuführung des Wachses u. dgl. zu dem Docht dient, während die zweite Reihe dazu bestimmt ist, das überflüssige Material von dem Stoff wieder abzunehmen.

Papier.

Ueber inficirte Hadern wurde auf dem Congress für Gesundheitspflege in Wien verhandelt [1]). Finkelnburg meint, durch Hadern würden nur Pocken und Krätze verschleppt, eine zwangsweise Desinfection, welche den Handel empfindlich treffe, könne unterbleiben. Corfield will nur die Einfuhr von Lumpen aus Choleragegenden verbieten. Es werden dann folgende Forderungen angenommen: Die Hadernballen dürfen nur in gepresstem, festgeschnürtem Zustande und in einer festen desinficirten Hülle in den Verkehr gebracht werden. In Epidemiezeiten ist die Ausfuhr von Hadern aus den inficirten Ländern zu untersagen.

Eine Einrichtung zum Mahlen von Papierstoff beschreibt F. Favier (*D. R. P. Nr. 41 312).

Zur Herstellung von Papierstoff wird nach H. Blackmann (D. R. P. Nr. 44 471) das durch Kochen aufgeschlossene Fasermaterial durch die Explosivwirkung von plötzlich unter Vacuum sehr stark verdampfender Flüssigkeit in der Weise zerfasert, dass dasselbe unter starkem Druck und bei hoher Temperatur durch eine oder mehrere enge Oeffnungen in einen Vacuumbehälter geschleudert wird, wodurch die beim Eintritt in das Vacuum stattfindende plötzliche Verdampfung des in der Fasermasse enthaltenen Wassers bezw. die starke Expansion des zwischen den Fasern etwa bereits befindlichen Dampfes ein Auseinanderreissen der Fasern herbeigeführt wird. Die Kochung wird in der Weise geleitet, dass abwechselnd unter Druck und in Luftleere gekocht wird und die verdampfbaren Unreinigkeiten unter dem Deckel des Kochers abgesaugt werden, während gleichzeitig am Boden frischer Dampf eingeführt wird. Die Reinigung des Papierstoffs erfolgt in einem Apparat, in welchem die Flüssigkeit durch abwechselnd von der Decke und dem Boden ausgehende verticale Zwischenwände zu langsamem Laufe gezwungen wird, so dass die schweren Verunreinigungen sich absetzen.

Der Sulfitkocher von H. Schnurmann und G. Closs [2]) zeichnet sich dadurch aus, dass die Lauge in besonderen Apparaten ausserhalb des Kochers durch Dampfmäntel oder Dampfrohre ohne direkten Zutritt des Dampfes zur Lauge erhitzt und dadurch in Umlauf gesetzt wird, und dass der Kocher hauptsächlich aus Beton besteht.

Ueber die Herstellung von Zellstoff macht A. Frank [3]) verschiedene Mittheilungen. (Vgl. S. 398.)

---

1) Vierteljahrschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1888 S. 404.
2) Papierztg. 1888 S. *691.
3) Papierztg. 1887 Nr. 60 u. 63; Verhandl. des Ver. f. Gewerbfl. Sitzungsber. 1888 S. 4.

Der Mitscherlich'sche Patentstreit wird ausführlich besprochen [1]).

Zur Papierleimung löst F. W. Andreas [2]) in 1 Kubikcentim. Wasser 75 Kilogrm. Soda, setzt 500 Kilogrm. Harz hinzu und nach beendeter Verseifung noch 100 Kilogrm. Harz. Von dieser Harzseife löst er 180 Liter in 3000 Liter Wasser auf, sodass demnach 30 Grm. trocken gedachtes Harz im Liter Lösung enthalten sind. Er leimt mit vorstehender Auflösung feucht zu satinirende Papiere mit etwa 4 Proc., weniger scharf satinirt mit 2 bis 2,5 Proc. Harz.

Zur Herstellung eines seidenartigen Ueberzuges auf Papier wird nach G. de Bechi (D. R. P. Nr. 41 342) Baryumhyposulfit, BaS_2O_3, allein oder gemischt mit Farbstoffen, mit einem Klebmittel, wie Gelatine, auf Papier gedruckt, wodurch letztere nach dem Trocknen und Glätten einen seidenartigen Ueberzug erhalten.

Um Papier wasserdicht zu machen verwendet C. Weygang (Engl. P. 1886 Nr. 7904) ausser Harzleim noch in Aetznatronlauge gelöste Stärke und Natriumbichromat, welche dem Ganzzeug zugegeben werden.

Antiseptisches Papier wollen R. D. Sinclair und J. G. Brown (Engl. P. 1886 Nr. 12 217) durch Versetzen der Papiermasse mit Resorcin darstellen.

Sicherheitspapier. Nach A. Zeiss (D. R. P. Nr. 42 260) wird auf dem Papier ein Aufdruck mit drei Farben oder Tinten, zwei sichtbaren und einer unsichtbaren, bewirkt. Die zwei sichtbaren Tinten sind von gleicher Färbung, verhalten sich aber chemisch verschieden, indem die eine echt und die andere unecht ist. Der Aufdruck kann sowohl in einem gemusterten Untergrund als in Text bestehen. Wird nun versucht, mittels der üblichen Radirflüssigkeiten den Inhalt auszulöschen, so wird die unechte Farbe aufgenommen und lässt dabei ein von ihr bedecktes Zeichen, Wort oder Satz erscheinen, während gleichzeitig die bis dahin unsichtbare Färbung in dunkler Farbe entwickelt wird. Patentirt ist im Besonderen die Verwendung von fertigem Ferrocyanmangan oder Ferrocyankalium und schwefelsaurem Mangan zur Herstellung des unsichtbaren Aufdrucks.

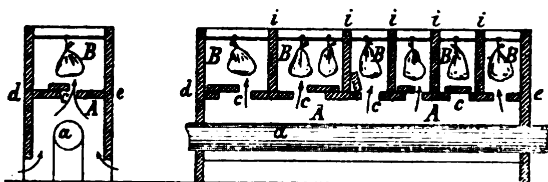
Einfluss des Gaslichtes auf das rasche Vergilben des Holzschliffpapieres. J. Wiesner [3]) findet, dass das Gaslicht in regelrecht geheizten und ventilirten Bibliotheksräumen und Büchermagazinen keinen schädigenden Einfluss auf das Holzschliffpapier der Bücher auszuüben vermag.

Bestimmung des Trockengehaltes von Holzzellstoff. Sellnick [4]) empfiehlt die Proben mittels eines etwa 40 Millim. weiten Locheisens auszustanzen. Man erhält dadurch die Proben in Scheiben-

1) Patentblatt 1888 Nr. 37 u. 38.
2) Papierztg. 1888 S. 491.
3) Dingl. 266 S. 181.
4) Papierztg. 1887 S. 1651.

form mit glatten Rändern in gleicher Grösse und ist vor allem im Stande, die Durchschnittsgüte sicher zu treffen, denn man kann mit dem Locheisen jedes Packet anstanzen und in jeden Sack hineinstossen, ohne erst aufwickeln zu müssen. Die abgewogenen Musterscheiben (300 bis 500 Grm.) werden in Beutel aus seidener Müllergaze getrocknet. Als Trockenraum verwendet er einen über das Dampfrohr *a* (Fig. 222) gestellten Holzkasten, welcher durch eine Scheidewand *de* in zwei Räume *A* und *B*

Fig. 222.



getheilt ist. Der obere Raum *B* kann wieder durch Querwände *i* verschiedene Abtheilungen erhalten; jede dieser Abtheilungen, welche als Trockenraum dienen, ist mit dem Heizraum durch eine Oeffnung *c* verbunden, welche nach Bedarf mehr oder weniger verdeckt werden kann. Ist nun das Dampfrohr *a* geheizt, so strömt die Luft durch den am Fussboden von den Seitenwänden gebildeten Spalt ein, erwärmt sich am Dampfrohr und kann durch die Oeffnungen *c* nach Bedarf in die Trockenabtheilungen gelassen werden, in welchen die Beutel mit dem Stoff aufgehängt sind. Der Apparat soll viel besser arbeiten als der Kirchner'sche (J. 1882. 476). — Bei der Berechnung auf lufttrocknes Gewicht werden zumeist 12, zuweilen auch nur 10 Proc. zugeschlagen. Streitig ist, ob man davon ausgehen soll, 1. dass der Zuschlag als Ersatz der Feuchtigkeit betrachtet werden solle, welche dem lufttrocknen Stoff durch weiteres Austrocknen mit Ofenwärme entzogen werden kann, oder 2. dass derselbe die Feuchtigkeit darstellen soll, welche der ofentrockene Stoff wieder anzuziehen im Stande ist, um wieder lufttrocken zu erscheinen. Im ersteren Fall hat man es mit einer Procentrechnung vom Hundert, im letzteren mit einer solchen auf's Hundert zu thun. Die erstere Anschauung ist die richtigere, weil sie dem natürlichen Vorgang entspricht. Das lufttrockene Gewicht einer Probe von 100 Grm. Nassgewicht, welche auf 30 Grm. eingetrocknet ist, ist z. B. bei 12 Proc. Zuschlag (10 000 . 30) : (100 . 88) = 34,09 Proc.

Bei Prüfung von Filtrirpapier und Löschpapier kommt es nach Winckler [1]) wesentlich darauf an, wie rasch sich die Flüssigkeit in dem Papier verbreitet.

Quantitative Bestimmung des Holzschliffes im Papier. Nach R. Godeffroy und M. Coulon [2]) reducirt Holzschliff Goldchlorid-

1) Papierztg. 1888 S. 1034; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *711.
2) Mittheil. des technolog. Gewerbemus. in Wien 1888 S. 18.

lösung; 100 Grm. Holzschliff reduciren 14,28 Grm. Gold. Zur Prüfung des Verfahrens wurden von 8 bekannten Papiersorten ein Streifen mit 20 Kubikcentim. Goldchloridlösung 10 bis 15 Minuten gekocht, dann filtrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. Die verwendete Goldchloridlösung enthielt nach wiederholten Bestimmungen im Mittel in 20 Centim. 0,10119 Grm. Gold:

Verwendete Papiermenge		Asche des Papieres (berechnet)	Gewicht des Goldes sammt Papier und Filterasche	Gewogenes Gold	Menge des Holzschliffes	Procente Holzschliff im Papier		Angebliche Holzschliffmenge
lufttrocken	bei 100° getrocknet					trockenen	lufttrockenen	
0,510	0,4645	0,00789	0,0664	0,0584	0,4088	88,01	80,15	80
0,3752	0,3423	0,00585	0,0430	0,03704	0,2593	75,73	69,1	70
0,5785	0,5299	0,00965	0,0623	0,0525	0,3678	69,4	63,4	60
0,6947	0,6381	0,01212	0,0625	0,0503	0,3519	55,14	50,65	50
0,6375	0,5862	0,01137	0,0493	0,0378	0,2647	45,15	41,52	40
0,6593	0,6077	0,01246	0,0433	0,0307	0,2151	35,39	32,62	30
0,6689	0,6215	0,01411	0,0368	0,0216	0,1511	24,31	22,58	20
0,6905	0,6445	0,01457	0,0271	0,01242	0,0869	13,49	12,59	10

Eine einfache Festigkeitsprüfungsmaschine liefert W. Frenzel[1]) (*D. R. P. Nr. 41 220).

Papierprüfung. Nach A. Martens[2]) wurde festgestellt, dass die Luftfeuchtigkeit von bemerkbarem Einfluss auf die Ergebnisse der Zerreissversuche ist. Dieser Einfluss ist zweierlei Art. Erstens nimmt das alle Zeit hygroskopische Papier, je nach dem relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft, verschiedene Mengen Wasser in sich auf und ändert hierdurch sein Gewicht; zweitens ändert das aufgenommene Wasser die Festigkeit und Dehnbarkeit des Papiers an sich. Sowohl durch die Gewichtsänderung als auch durch die Festigkeitsänderung wird die Reisslänge beeinflusst. Den ersten Theil dieser Beeinflussung kann man unschädlich machen, indem man die Berechnung der Reisslänge auf einen ganz bestimmten Feuchtigkeitszustand des Papiers begründet und zwar am einfachsten auf denjenigen, welchen es hat, wenn man es in Luft von 100° so lange erwärmt, bis die benutzten Proben bei zwei aufeinander folgenden Wägungen keine Gewichtsänderungen mehr zeigen. Diesen Zustand kann man kurz als „Trockenzustand“ bezeichnen. Der andere Theil des Feuchtigkeitseinflusses kann auf einfache Weise nicht unschädlich gemacht werden, weil derselbe noch unbekannt ist und erst durch eine in Aussicht genommene umfangreiche Untersuchung festgestellt werden muss. Man wird also in Zukunft die zerrissenen Probestreifen in einem Trockenschränkchen bei 100° trocknen und in einem geschlossenen Gefäss (Uhrglas, Wiegefläschchen u. s. w.) wägen müssen. Die mit Hülfe

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *56.
2) Mittheil. d. technisch. Versuchsanst. in Berlin 1888 S. 35.

dieses Trockengewichts berechnete Reisslänge stellt sich nach den bisherigen Erfahrungen der Versuchs-Anstalt um etwa 5 bis 7 Proc. höher, als die nach dem alten Verfahren ermittelte. Die diesbezüglich gesammelten Beobachtungsergebnisse werden später ausführlich mitgetheilt werden.

Druckpapiere der Gegenwart. A. Martens[1]) zeigt, dass ein grosser Theil der geistigen Erzeugnisse unserer Zeit der Gefahr baldiger Vernichtung ausgesetzt ist, weil sehr oft recht schlechtes Papier verwendet wird.

Papierprüfung. C. Wurster[2]) ist mit dem amtlichen Untersuchungsverfahren nicht einverstanden. Die Faser wird geschwächt durch: 1. Trockenfäule. 2. Zu starkes Kochen und Bleichen. Acten und Papier sollten deshalb nur in trockenen, gut gelüfteten Gelassen aufbewahrt werden. Ebenso sind, um ein Schwächen der Faser zu vermeiden, bei Papier für Acten nur geringe Anforderungen an Weisse und an die Abwesenheit von Scheben zu stellen. 3. Sauerstoff-activirender Einfluss des zur vegetabilischen Leimung verwendeten Harzes. Der Nachweis, dass das Harz stark oxydirenden Sauerstoff auf dem Papier, besonders im Sonnenlicht, erzeugt, ist durch das Tetrapapier leicht zu führen. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes sollten bei der Leimung in der Masse für Acten andere Wasser abstossende Stoffe verwandt werden, welche nicht die Eigenschaft besitzen, den Sauerstoff zu starken Oxydationen zu veranlassen. Da der thierische Leim nicht Sauerstoff activirend wirkt, die thierische Leimung also das Papier einigermaassen gegen die Einwirkung der Luft schützt, so bietet thierisch geleimtes Papier, besonders wenn dasselbe auch in der Masse ohne Harzzusatz hergestellt wird, eine grössere Gewähr der Haltbarkeit als vegetabilisch mit Harz geleimtes Papier. Es ist auch wahrscheinlich, dass eine gute thierische Leimung im Stande sein wird, die Ersatzstoffe der Hadern widerstandsfähiger zu machen. Es würde sich nur darum handeln, eine billige Art der thierischen Leimung für solche Ersatzstoffe zu finden. — 4. Zersetzender Einfluss der Chloride im Papier. Die Thatsache, dass Kochsalz Sauerstoff activirend, also zugleich stark oxydirend wirkt, ist längst bekannt, und die Ozonbildung an den Gradirwerken der Salinen z. B. fällt auch Laien auf. Mit Hülfe des Tetrapapiers lässt sich die oxydirende Wirkung der Chloride, besonders auch des Chlorcalciums, leicht nachweisen. Kochsalz und Chlorcalcium sind deshalb ebenfalls wie das Harz schädlich für das Papier. Noch schädlicher für die Faser als Kochsalz allein durch seine oxydirende Fähigkeit ist die ätzende Eigenschaft des Gemenges von schwefelsaurer Thonerde und Kochsalz. Freies Chlor kommt in abgelagerten Papieren niemals vor, wohl aber erhält man Reactionen auf freies Chlor im Laboratorium nach den für die Versuchsanstalt gegebenen Vorschriften durch

1) Mittheil. d. technisch. Versuchsanst. in Berlin 1888 S. 126.
2) Papierztg. 1888 S. 587 u. 770.

die Salpetrigsäure, die aus der Verbrennung der Gasflammen in den Untersuchungsräumen entsteht. Freie Säure kann bei der Leimung mit schwefelsaurer Thonerde im Papier nicht vorkommen, höchstens unschädliche basisch schwefelsaure Thonerde. Hingegen färbt Fliesspapier, welches im Laboratorium gelegen hat, das Congopapier unter Umständen blau. Die sauren Produkte der Verbrennung des Gases, Schwefelsäure, Salpetrigsäure und Salpetersäure sind die Ursache der auftretenden sauren Reaction. Ausserdem ist das von der Versuchsanstalt benutzte Congoroth, ein durchaus unzuverlässiger Indicator. 5. Zersetzung der Faser durch Feuchtigkeit und die Verbrennungsprodukte des Gases. Dass öfteres Befeuchten und Trocknen die Fasern mit der Zeit zerstört, ist bekannt. Das Gaslicht erzeugt bei der Verbrennung eine grosse Menge Wasser, welches sich auf den kälteren Gegenständen der Zimmer verdichtet. Acten, die in gasbeleuchteten Räumen lagern, werden deshalb gewissermaassen täglich befeuchtet. Dieses Verdichtungswasser des Gaslichtes ist aber nicht reines Wasser, sondern enthält erhebliche Mengen freier Schwefelsäure, welche im Stande ist, die Faser rasch zu zerstören. Noch gefährlicher als die Schwefelsäure sind jedoch Salpetrigsäure und Salpetersäure, welche von den Gasflammen erzeugt werden. — Soll dem Zerfall der Bücher und Acten vorgebeugt werden, so muss die Gasbeleuchtung aus derartigen Räumen verschwinden und durch elektrisches Licht oder die alte Oelbeleuchtung ersetzt werden. (Vgl. jedoch S. 1122; hat man eine gute Lüftung[1]) des Zimmers, so kommt jedenfalls die Art der Beleuchtung nicht in Betracht.)

Auf die amtliche Papierprüfung ist besonders A. Müller[2]) sehr bös. — A. Martens[3]) antwortet.

Klebmittel zum Befestigen von Papier auf Papier, Leder, Metall u. dgl. erhält man nach R. Kayser[4]) durch Auflösen von 30 Grm. feingestossenem Kandis in 100 Grm. Natronwasserglas.

Literatur.

Dépierre, J. Die Appretur der Baumwollgewebe. Anleitung, die weissen, gefärbten und bedruckten Baumwollgewebe zu appretiren. Unter Mitwirkung von E. Fourneaux. Deutsch nach der französischen Ausgabe. Mit 165 Holzschnitten, 7 Tafeln und 116 Stoffmustern. (Wien, Carl Gerold's Sohn.) 1888.

J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. 2. Jahrg. (Halle, W. Knapp.) Pr. 5 Mark.

Dieses mit 109 Holzschnitten und Zinkotypien im Texte und 21 artistischen Tafeln sehr hübsch ausgestattete Jahrbuch ist nicht nur für den Fachmann werth-

1) Vgl. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 1889 S. 83.
2) Papierztg. 1888 S. 546.
3) Papierztg. 1888 S. 586 u. 994.
4) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1888 S. 285.

voll, sondern ist Jedem, der die Gesammtfortschritte der angewandten Chemie verfolgen will, zu empfehlen. Die Augenblicksbilder, Mond- und Blitzphotographien und sonstigen Kunstbeilagen lassen den Preis des Buches als auffallend billig erscheinen. F.

A. Gädicke u. A. Miethe: Praktische Anleitung zum Photographiren bei Magnesiumlicht. (Berlin, R. Oppenheim.) Pr. 2 Mark.

Dem kleinen Werke beigegebene zwei hübsche Probebilder sprechen für die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens.

W. Herzberg: Papierprüfung. Ein Leitfaden bei der Untersuchung von Papier. 93 S., 22 Abb. und 2 Tafeln in Lichtdruck. (Berlin, Julius Springer.) Pr. 5 Mark.

Die Bestimmung der absoluten Festigkeit des Papiers, der Widerstandsfähigkeit gegen das Zerknittern, der Dicke, des Aschengehaltes, des Holzschliffs, des Chlores, der Leimfestigkeit und die mikroskopische Prüfung des Papieres werden hier eingehend beschrieben. Die Anleitung sei bestens empfohlen. F.

P. Jeserich: Die Mikrophotographie auf Bromsilbergelatine bei natürlichem und künstlichem Lichte unter ganz besonderer Berücksichtigung des Kalklichtes. 245 S. mit 60 Textfiguren und 4 Tafeln in Lichtdruck. (Berlin, Julius Springer.) 1888. Pr. 7 Mark.

Nach Besprechung der Lichtarten, der Beleuchtungsapparate, Mikroskope, mikrophotographischen Apparate, der Präparate und der Aufnahme folgt die eingehende Besprechung der bei Herstellung der Photographien zu beachtenden Umstände. Das Buch wird Allen willkommen sein, welche mikrophotographische Aufnahmen zu machen haben, sei es für wissenschaftliche Zwecke, sei es zum Nachweis von Verfälschungen u. dgl.

A. Martens: Untersuchung japanischer Papiere. 4. Ergänzungsheft der Mittheilungen aus den Königl. technischen Versuchsanstalten. (Berlin, Julius Springer.)

In dem mit 3 sehr schönen Tafeln in Lichtdruck gezierten Hefte wird die Herstellung und Untersuchung von Mitsumatapapier, Gampipapier und Kodsupapier eingehend besprochen.

Mittheilungen aus den Königlichen technischen Versuchsanstalten zu Berlin: Ergänzungsheft III.

1. W. Herzberg: Mikroskopische Untersuchung des Papiers.
2. A. Martens: Ergebnisse der Prüfungen von Apparaten zur Untersuchung der Festigkeitseigenschaften von Papier. (Berlin, Julius Springer.) 1887. Pr. 5 Mark.

Der Inhalt dieses Ergänzungsheftes ist nicht nur für den Papierfabrikanten, sondern auch für alle Laboratorien wichtig, in denen mikroskopische Untersuchungen vorkommen. Die Anleitung von Herzberg, in Verbindung mit zwei sehr schön ausgeführten Lichtdrucktafeln ist in jeder Beziehung mustergültig. F.

VIII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette.

Eine Vorrichtung zum Zerkleinern und Auspressen ölhaltiger Samen beschreibt E. Cuvelier (*D. R. P. Nr. 42 325).

Entfettungsapparate wurden von M. Friedrich & Cp. (*D. R. P. Nr. 38 453) und W. Büttner (*D. R. P. Nr. 40 001) angegeben [1]).

Bestimmung des Fettgehaltes der Leinkuchen. P. Bässler [2]) hat, von der Vermuthung ausgehend, dass beobachtete Unterschiede bei der Fettbestimmung in den Leinkuchen nur daher rühren konnten, dass ein Theil des Leinkuchenfettes während des Trocknens des Leinmehls bei 100° eine Veränderung erfährt, infolge welcher derselbe seine Löslichkeit in Aether einbüsst, ferner, dass die Abnahme der Löslichkeit mit der Zeitdauer und dem Höhepunkt des Erhitzens zunehmen, endlich, dass nach der Entwässerung des Leinkuchenmehls im Vacuum über Schwefelsäure durch die Aetherauslaugung die volle Menge des vorhandenen Fettes, also der wirkliche Fettgehalt, gefunden werden musste, in 2 verschiedenen Leinkuchen (bez. I und II) eine Anzahl von Fettbestimmungen ausgeführt, welche im Mittel ergaben:

Lufttrocken	8,02 Proc.	10,34 Proc.
Nach 72stündiger Entwässerung im Vacuum über Schwefelsäure	7,69 „	9,96 „
Nach 6stündigem Trocknen bei 100° . . .	3,74 „	7,70 „
Nach 10stündigem Trocknen bei 105° . . .	2,56 „	5,41 „

Weitere Versuche bestätigten, dass die in der gewöhnlichen Weise ausgeführte Fettbestimmung in den Leinkuchen (also die Auslaugung der bei 100° unter Luftzutritt entwässerten Probe) falsche Resultate gibt. Je nach dem Fettgehalt und der Zeitdauer der Austrocknung können die Werthe um 5 Proc. und mehr zu niedrig ausfallen. — Dieser Fehler hat seinen Grund darin, dass ein Theil des Leinkuchenfettes während der

1) Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887 S. *142.
2) Landwirthschaftl. Versuchsst. 35 S. 341.

Entwässerung bei 100° unter Sauerstoffaufnahme in eine in Aether unlösliche Substanz übergeht. Zum Theil scheinen, wenn auch in untergeordnetem Maasse, unter diesen Umständen, namentlich aber bei Entwässerung im Luftstrome, wirkliche Fettverluste durch Verflüchtigung stattzufinden. — Zur Erlangung richtiger Werthe ist deshalb die Wasserbestimmung in den Leinkuchen durch Trocknen entweder im Vacuum über Schwefelsäure, oder im trockenen Wasserstoffstrom bei 100° auszuführen, und die Fettbestimmungen durch Aetherauslaugung der so getrockneten Probe. (Vgl. S. 1094.)

Zum Raffiniren von Pflanzenölen mit Schwefelsäure werden dieselben nach A. T. Hall (D. R. P. Nr. 38470) in gleichen Theilen Petroleumäther gelöst, dann mit 0,5 bis 5 Proc. Schwefelsäure gemischt und durch Thierkohle filtrirt. Das Lösungsmittel wird dann in geeigneter Weise wiedergewonnen. (Engl. P. 1885 Nr. 13361.)

Zum Klären von Baumwollsamenöl wollen R. Hunt und E. S. Wilson (Amer. Pat. Nr. 365921) dasselbe mit Wasserglas, dann mit Chlorkalk behandeln.

Um Thran und Fischfett in Moëllon und Degras überzuführen, werden diese nach Schill & Seilacher (D. R. P. Nr. 39952 u. 42308) auf 120° erhitzt und durch einen Luftstrom zerstäubt, oder durch eine Emulsion von 100 Th. Thran, 15 Th. Wasser und 0,1 Th. Soda wird bei 90° ein Luftstrom geblasen.

L. Rappaport (D. R. P. Nr. 40265) empfiehlt die Gewinnung fester krystallisirter alkoholartiger bez. ätherartiger Stoffe, sowie freier Oelsäuren aus den Abgängen der Hirse, des Reis, des Mais, Hafers und ähnlicher Körnerfrüchte dadurch, dass man diese der chemischen Extraction mittels Benzins oder dergleichen unterwirft, den Auszug mit wenig Alkohol versetzt, stehen lässt und nach erfolgter Klärung durch Filterapparate filtrirt, den Rückstand auf den Filtern, d. i. den krystallisirten Alkohol mit Alkohol, Aether oder alkalischen Laugen auswäscht und ihn dann durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff weiter reinigt.

Zur Herstellung von Cocoïnäthyläther verseift W. Kirchmann (D. R. P. Nr. 39939) 1 Kilogrm. Cocosöl mit 500 bis 600 Grm. Natronlauge von 1,38 spec. Gew. bei 32° und setzt sulpholeïnsaures Ammoniak und Aethylalkohol zu; sobald die Lauge mit dem Oel eine Emulsion gebildet hat und die Verseifung beginnt, tritt sofort die Bildung des Aethers ein, was man am Geruch leicht erkennt. Sowie die Bildung von Cocoïnäther im Seifensatze beendet, sobald beim ferneren Zusatz von Alkohol unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung keine Cocoïnätherdämpfe sich mehr entwickeln, fügt man Wasser von 40 bis 45° hinzu, bis die Masse zum Destilliren dünnflüssig genug ist; man bringt sie nunmehr in einen Destillationsapparat, lässt das nöthige Wasser nachfliessen und so lange abdestilliren, als ein genügend stark riechendes und schmeckendes Destillat gewonnen wird. Das Destillat schüttelt man jetzt mit Petroleumäther, sondert die wässerige Flüssigkeit

auf dem Scheidetrichter von dem Petroleumäther. Alsdann verdampft man den Petroleumäther und erhält den Cocoïnäther rein. Er zeichnet sich durch einen feinen Ananas- und Reinettengeruch aus und eignet sich bei grosser Ergiebigkeit zu jeder Art Parfümirung, besonders da, wo die Anwendung des stark parfümirten Seifensatzes und des cocoïnätherhaltigen Weingeistes sich verbietet.

Zum Bleichen von Oelen empfehlen A. und L. Brin (Engl. Pat. 1886 Nr. 10 968 u. 12 652) durch das Oel Sauerstoff zu treiben, welcher vorher durch elektrische Entladung theilweise in Ozon übergeführt ist.

Zur Abscheidung und Reinigung von Wollfett in Form einer Lanolin genannten Verbindung desselben mit Wasser werden nach Angabe der Fabrik chemischer Produkte, Aktiengesellschaft in Berlin (D. R. P. Nr. 38 444, 43 615, 43 616 u. 43 617), die in den Wollwaschwässern gelösten Seifen durch Hinzufügung von in Wasser löslichen Salzen der alkalischen Erden oder der Schwermetalloxyde in fettsaure Verbindungen derselben übergeführt. Es scheidet sich hierbei ein Gemenge von Wollfett mit den bezeichneten fettsauren Verbindungen ab. In gleicher Weise werden in der aus dem käuflichen Wollfett gebildeten künstlichen Emulsionsflüssigkeit die fettsauren Verbindungen der alkalischen Erden oder der Schwermetalloxyde erzeugt und zugleich mit dem Wollfett abgeschieden. — Nachdem das sogenannte Rohlanolin oder das Wollfett des Handels in ein Gemenge von fettsauren Verbindungen mit Wollfett übergeführt ist, wird diese Masse nun mit Aceton behandelt, welches ausschliesslich das reine Wollfett zu lösen im Stande ist, während der Schmutz und die erwähnten fettsauren Verbindungen ungelöst zurückbleiben. — Die Ausführung erfolgt in einem Extractionsapparat, in welchem das Gemenge von Wollfett mit fettsauren Verbindungen mit Aceton bei dessen Siedepunkt tüchtig durchgerührt wird. Man lässt hiernach absitzen, zieht die klare Fettlösung von dem Seifenrückstand, welcher gleichzeitig allen Schmutz enthält, ab, destillirt hierauf das Aceton ab und erhält so das reine Wollfett. Auch ohne das Abdestilliren oder nach einem nur theilweisen Abdestilliren scheidet sich das Wollfett aus der Lösung durch eine entsprechende Abkühlung der letzteren zum grössten Theile aus und kann auf diese Weise getrennt werden. — Das Rohlanolin kann aus dem Wollwäschereiabwasser auch durch Zusatz von kalkhaltigem Wasser abgeschieden werden. — Käufliches Wollfett kann man auch so verarbeiten, dass dasselbe bis zum Schmelzen erwärmt und mit Alkalien versetzt wird, und das auf diese Weise erhaltene Gemenge von Wollfett und Alkaliseife in erwärmtem Zustande in Methyl- oder Aethylalkohol gelöst und die Lösung zum Erkalten gebracht wird, oder mit angewärmten alkoholischen Alkalien behandelt und die entstandene Lösung zum Erkalten gebracht wird. — Die Herstellung künstlicher Emulsionsflüssigkeit aus Wollfett geschieht auch durch Aminbasen, doppeltkohlensaure, kieselsaure oder borsaure Alkalisalze, ferner durch pflanzliche Emulsionsstoffe, wie Saponin und alle

saponinhaltigen Droguen, wie Saponaria officinalis, Cortex Quillajae Chinensis, Gypsophila Struthio, Agrostemma Githago, Polygala amara u. dgl., oder durch thierische Emulsionsstoffe, wie Pancreatin (vgl. J. 1883. 1185).

Zur Herstellung von sog. Lanesin will A. v. Rad (D. R. P. Nr. 42172) rohes Wollfett mit übermangansauren Alkalien oder Chlorkalk behandeln; Alkohol zieht dann eine sehr weiche, Benzin oder Schwefelkohlenstoff eine festere und schliesslich Aether eine wachsähnliche Sorte Wollfett aus. Durch Zusatz von Methyl- oder Aethyläther der Oelsäure werden dieselben salbenähnlich.

Wollfett wurde nach G. Vulpius[1]) schon im Alterthum verwendet; Plinius beschreibt dessen Herstellung.

Rüböl enthält nach C. L. Reimer und W. Will[2]) neben Erucasäure als Trierucin $C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$ Rapinsäure, deren Silbersalz: $AgC_{18}H_{33}O_3$, und in geringen Mengen eine bei 75° schmelzende Säure.

Für die Untersuchung von Mandelöl gibt die Pharmacopoecommission jetzt folgende Vorschrift: „10 Th. Oel werden mit 15 Th. Natronlauge und 10 Th. Weingeist digerirt, bis die Mischung sich geklärt hat; die auf Zusatz von 100 Th. Wasser gewonnene klare Lösung scheidet mit überschüssiger Salzsäure eine Schicht Oelsäure ab, welche, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit warmem Wasser gewaschen und im Wasserbade geklärt, bei 15° flüssig bleibt. Dieselbe gebe mit dem gleichen Volum Weingeist eine klare Lösung, welche bei 15° keine Fettsäure abscheiden und auch nicht getrübt werden darf, wenn man sie mit Weingeist auf ihr doppeltes Volum verdünnt.“ Die Schmelzpunkte der Fettsäuren der hier in Frage kommenden Oele sind:

Mandelöl	bei 14,2°		
Olivenöl	24	bis	29°
Sesamöl	23,5	„	35°
Erdnussöl	26,5	„	35°
Cottonöl	32	„	43°.

Mischungen des Mandelöles mit den anderen Oelen liefern Fettsäuren, deren Schmelzpunkt um so höher über 14° liegt, je mehr von den fremden Oelen zugegen ist. Versuche haben ergeben, dass Beimischungen von Olivenöl, Sesamöl, Baumwollsamöl, Erdnussöl, deren Menge 20 Proc. übersteigt, sich durch das Gestehen der ausgeschiedenen und geklärten Fettsäuren bei 16 bis 17° mit Sicherheit erkennen lassen. Geringere Beimengungen geben sich noch kund durch den Umstand, dass die weingeistige Lösung der Fettsäuren (1:2) bei 16° Abscheidungen fester Fettsäuren macht, wenn das Mandelöl mit einem der genannten Oele vermischt ist. Reines Mandelöl, einschliesslich des sogenannten Pfirsichkernöls (welches man aber bei der Elaïdinprobe erkundet), liefern eine Oelsäure, welche bei 15° selbst nach vielen Tagen

1) Archiv der Pharm. 126 S. 489.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 2385.

kein festes Fett absetzt und dessen weingeistige Lösung (1:2) bei 15° dauernd klar bleibt.

Nachweis von Baumwollsamen- und Sesamöl in Olivenöl. Nach E. Milliau[1]) zersetzen die Fettsäuren des Baumwollsamenöls für sich oder in alkoholischer Lösung mit 2 Kubikcentim. Silbernitratlösung (30 Grm. $AgNO_3$ in 1000 Kubikcentim.) einige Minuten im Wasserbade erhitzt, das Nitrat, und scheiden sich in teigiger Form, durch metallisches Silber schwarz gefärbt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die Fettsäuren des Sesamöls, mit gleichen Mengen mit Zucker versetzter Salzsäure in einem Proberöhrchen eingeengt, färben sich roth. Die Fettsäuren des Olivenöls geben beide Reactionen nicht. Prüft man die zu untersuchenden Oele nicht direkt, sondern verseift sie zunächst und scheidet die Fettsäuren ab, welche man nach obigen Angaben behandelt, so soll noch 1 Proc. Baumwollsamen- wie Sesamöl nachgewiesen werden können.

Zum Nachweis von Verfälschungen des Olivenöls bringt R. Brullé[2]) in ein Proberöhrchen 0,1 Grm. zerriebenes Eiweiss, 2 Kubikcentim. Salpetersäure und etwa 10 Kubikcentim. des Probeöls, erhitzt darauf vorsichtig und neigt das Röhrchen, so dass sich während des Kochens das Eiweiss mit dem Oel mischt. Ist das Olivenöl rein, so bildet sich an der Verbindungszone ein gelber, schwach grüner Strich. Enthält das Oel 5 Proc. Beimengung, so ist der Strich rein gelb. Bei 50 Proc. ist derselbe dunkel orange. Verfälschungen mit Baumwollsamenöl, Colzaöl, Leinsamenöl, Sesamöl u. dgl. sind mit Leichtigkeit nachzuweisen. Eine Ausnahme macht Haselnussöl, welches eine rothe Färbung hervorbringt, mit weissen Streifen durchzogen.

Zum Nachweis des Baumwollsamenöls vereinfacht Hehner das Verfahren von Bechi in der folgenden Weise: 1 Grm. Silbernitrat wird mit 40 Grm. Aether und 200 Grm. Alkohol gelöst, die Lösung ganz schwach mit Salpetersäure angesäuert und ein Theil derselben mit dem halben Volumen Schmalz genau $^1/_4$ Stunde im Wasserbade erhitzt. Dem Grade der Verfälschung entspricht die Schwärzung. Zum quantitativen Nachweis des Baumwollsamenöls in Schmalz empfiehlt man die Reaction von Mauméné. Die Probe wird mit Schwefelsäure vermischt, aus der Temperaturerhöhung berechnet man den Oelzusatz. Hehner verwendet 5 Grm. Fett und 10 Kubikcentim. Säure. (Vgl. J. 1887. 1200.)

Olivenöl wird nach J. Nikitinski[3]) in Russland viel mit Vaselinöl verfälscht.

A. H. Allen[4]) untersuchte das im Handel vorkommende Baumwollsamenstearin und stellte die erhaltenen Werthe mit denen des Oels und der Fettsäuren zusammen:

1) Compt. rend. 106 S. 550.
2) Compt. rend. 106 S. 1017.
3) Pharm. Zeitschrift f. Russland 26 S. 65.
4) Analyst 1888 S. 161.

	Baumwollsamen-		
	Stearin	Oel	Fettsäuren
Spec. Gew. bei 99°	0,8684	0,8725	0,8476
Schmelzpunkt	40°	—	35°
Erstarrungspunkt	31 bis 32,5	—	32
Jodaufnahme	89,8	108 bis 110	115,8
Verseifungszahl	—	290	289
Säuregehalt (Oelsäure)	0,34	Spur	97

In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Zahlen für Talg, Schmalz und Baumwollsamenöl zusammengestellt:

		Talg	Schmalz	Oel
Fett	Schmelzpunkt	—	28 bis 45	—
	Erstarrungspunkt	33 bis 48		
	Spec. Gew. bei 99°	0,862	0,860 + 0,861	0,872
	Jodzahl, Proc.	40	59 + 62	105 bis 110
Fettsäuren	Schmelzpunkt	45	38	35 bis 36
	Erstarrungspunkt	43	38	30
	Spec. Gew. bei 99°	—	—	0,8467
	Jodzahl, Proc.	41,3	64,2	115,7

Die jährliche Produktion von Schweineschmalz in den Vereinigten Staaten von Nordamerika beträgt nach einer dem Senate überreichten Denkschrift, wie O. Hehner[1]) berichtet, etwa 300 000 Tonnen, von denen 35 Proc. verfälscht sind.

Talg bis zu 40 Proc. mit Baumwollsamenöl verfälscht, gibt nach R. Williams[2]) Mischungen, welche im Aussehen, Schmelzpunkt und der zum Verseifen nothwendigen Kaliumhydratmenge wenig oder gar nicht von reinem Talg abweichen. Während aber Talg nur 40 bis 41 Proc. Jod absorbirt, beträgt diese Zahl für Baumwollsamenöl 109 bis 110. Williams benutzt diesen Unterschied, um Verfälschungen mit dem Oel nachzuweisen, indem er eine kleine Menge der Probe, etwa 0,5 Grm. in Chloroform löst, einen Ueberschuss des Hübl'schen Reagens zufügt und das Gemisch in einer geschlossenen Flasche 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hinstellt. Nach dem Zusetzen von Jodkalium und Verdünnen mit Wasser wird der Jodüberschuss durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium bestimmt. Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, kann man mit Hilfe der Jodzahl bereits Verfälschungen von 5 Proc. mit einiger Sicherheit nachweisen:

1) Analyst 1888 S. 165; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 565.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 186; Analyst 1888 S. 88 u. 168.

	Baumwollsamenöl	Reiner Talg	Talg mit 5 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	40 Proc.
			Baumwollsamenöl				
Schmelzpunkt	—	43,3	43,3	42,2	40,6	39,4	39,0
in Proc. Kali für die Verseifung	19,4	19,6	19,6	19,6	19,4	19,4	19,5
in Proc. Jod absorbirt	109,1	40,8	44,0	47,1	52,9	59,2	66,2

R. Williams bestimmte auch die Jodaufnahme, die Verseifungszahl und den Schmelzpunkt der Fettsäuren folgender Fette und Oele:

	Jodaufnahme Proc.	Verseifungszahl	Schmelzpunkt
Talg	41,3	276	43,3
Schmalz	64,2	296	37,7
Baumwollsamenöl	115,7	289	35,5
Olivenöl	90,2	286	27,2
Leinsamenöl	178,5	283	24,0
Rapsöl	105,6	307	21,5
Ricinusöl	93,9	292	—
Kokosnussöl	9,3	201	24,0
Palmöl	53,4	263	45,5
Walrathöl	88,1	305	13,3

Zum Nachweis von Baumwollsamenöl in Schmalz empfiehlt W. F. K. Stock[1]) das Milliau'sche Verfahren (S. 1032).

Zur Untersuchung von Oelen empfiehlt W. Peters[2]) 1. Die Ermittelung der Schmelzpunkte der nach der Verseifung durch Salz- oder verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedenen, in Wasser unlöslichen Säuregemische. Bei reinem Olivenöl schwanken die Endpunkte des Schmelzens zwischen 24 und 29°. Ergibt die Untersuchung der Fettsäurengemische einen über 29° liegenden Schmelzpunkt, so kann man sicher annehmen, dass eine Verfälschung mit Baumwollsamenöl vorliegt; ist der Schmelzpunkt unter 24° gelegen, so können Beimengungen von Leinöl, Ricinusöl oder Mohnöl vorhanden sein. — 2. Sesamöl lässt sich im Oliven- und Mandelöl leicht an den Färbungen erkennen, welche eintreten, wenn die Oele mit Salpetersäure und Schwefelsäure, mit einer Zucker enthaltenden Salzsäure oder mit Salpetersäure allein vermischt werden. Cottonöl wird durch die Färbungen nachgewiesen, welche beim Vermischen der Oele mit Salpetersäure oder mit einer concentrirten Lösung von Antimonchlorür entstehen. Cruciferenöle können an der Reduction einer weingeistigen

1) Analyst 1888 S. 172.
2) Archiv der Pharm. 226 S. 857 u. 905.

Silbernitratlösung erkannt werden. Erdnussöl lässt sich durch Farbenreactionen mit Säuren nicht nachweisen. — 3. Die Färbungen, welche bei der Elaïdinreaction auftreten, geben Aufschluss über die Anwesenheit von Cotton-, Sesam- und Pfirsichkernöl im Olivenöl; auf das mehr oder wenigere, schnellere oder langsamere Erstarren ist weniger Gewicht zu legen. — 4. Die verschiedene Löslichkeit der nach der Verseifung mit Säuren ausgeschiedenen Oelsäure- oder Fettsäuregemische in 90proc. Alkohol kann die Anwesenheit von Baumwollsamen- und Erdnussöl im Olivenöl und Mandelöl beweisen, indem die Lösungen der Fett- und Oelsäuren jener Oele in Alkohol (siehe oben) bei 15° erstarren bez. sich trüben, während diejenigen der letzteren klar bleiben. — 5. Die Bestimmung der „Jodzahl" der Oele nach der Hübl'schen Jodadditionsmethode. Als Grenzzahlen sind nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen für reines Olivenöl 80,2 bis 85 festzusetzen; ergibt sich bei der Prüfung eine über 85 steigende Jodzahl, so ist das Olivenöl als verfälscht zu betrachten; findet sich aber eine solche zwischen 80,2 und 85 liegend, so sind noch andere Prüfungsverfahren anzuwenden.

Zur Untersuchung von Oelen will P. Bruce Warren[1]) dieselben mit Chlorschwefel behandeln.

Zum Nachweis von Eisen in Türkischrothöl schüttelt B. Emde[2]) die Probe mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung beigemischt sind, dann fügt er Aether zu und schüttelt von Neuem. Dabei löst sich das Oel im Aether und diese Lösung trennt sich scharf von dem schwefelsäurehaltigen Wasser. An der Grenze aber zwischen den beiden Flüssigkeiten zeigt sich, wenn Eisen vorhanden war, eine mehr oder weniger dicke Schicht von Berlinerblau, die alles Eisen enthält, welches im Oel war.

I. H. Long[3]) bestimmte die spec. Gew. (G) und die Brechungszahlen (Z) verschiedener Proben Oliven-, Baumwollsamen- und einiger anderer Oele.

Zur Bestimmung von Schwefel in Oelen verwendet H. Allen[4]) einen ähnlichen Apparat, wie er bei der Schwefelbestimmung in Leuchtgas im Gebrauch ist.

Im Erdnussöl fand L. Schön[5]) nur Oelsäure, nicht Hypogaesäure.

Die flüssige Fettsäure des Olivenöles ist nach K. Hazura[6]) ein Gemenge von Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ und Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Erdnussöl enthält neben Oelsäure ebenfalls Linolsäure.

1) Chemic. News 57 S. 113; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 276.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 362.
3) Amer. Chem. Journ. 10 Nr. 5, Sonderabdr.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 623.
4) Analyst 1888 S. 43; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 214.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 878; Liebig's Annal. **244** S. 253.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 696.

Ricinusöl. Nach K. Hazura und A. Grüssner[1]) ist die flüssige Fettsäure des Ricinusöls nicht eine einheitliche Verbindung, wie bisher angenommen wurde, sondern ein Gemenge zweier isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$, von welchen die eine, Ricinolsäure genannt, Trioxystearinsäure bei der Oxydation liefert, während aus der anderen, der Ricinisolsäure, die Isotrioxystearinsäure entsteht. Das Mengenverhältniss der beiden Bestandtheile ist mit Rücksicht auf die erhaltenen Mengen an den verschiedenen Oxyfettsäuren 1 : 2 anzunehmen. Da unter den Oxydationsprodukten keine Dioxystearinsäure nachgewiesen werden konnte, so ist das Vorkommen von Oleïn im Ricinusöl ausgeschlossen. Es ist demnach das Ricinusöl von den bis jetzt untersuchten trocknenden Oelen das einzige, in welchem dieses Glycerid fehlt.

Das Oel der Samen von Jatropha Curcas, Oleum ricini majoris genannt, untersuchte F. M. Horn[2]).

Ricinoleïnsäure, $C_{18}H_{34}O_3$ beschreibt F. Krafft[3]).

Isoölsäure. Die bei der Destillation der Oxystearinsäure in luftverdünntem Raum als Nebenprodukt erhaltene feste Oelsäure untersuchte A. Saytzeff[4])

Im Leberthran fanden A. Gautier und L. Mourgues[5]) Amine und zwei neue Basen.

Ueber eine neue, im Leberthran vorkommende Verbindung macht Marpmann[6]) vorläufige Mittheilungen.

Schmiermittel.

Die Verwendung von Emulsionen als Schmiermittel bespricht G. Kroupa[7]).

Als Schmiermittel für Maschinen, Eisenbahnwagen u. dergl. soll sich folgendes billige Gemenge bewähren[8]):

Olivenöl . . .	22 Th.
Talg	52 „
Seife	16 „
Krystallsoda .	2 „
Wasser . . .	8 „

Zur Umwandlung schwerer Erdöle oder Harzöle in ein zum Einfetten von Wolle geeignetes Produkt wird nach J. G. Fayollet (D. R. P. Nr. 39 946 u. 45 011) ein Gemisch von

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 600.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1888 S. 163.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1887 S. 2729.
4) Journ. f. prakt. Chemie 37 S. 269.
5) Compt. rend. 107 S. 110.
6) Pharm. Centralh. 1888 S. 408.
7) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1887 S. 279.
8) Annal. industr. 1887 S. 157.

25 Th. Oelsäure und 75 Th. Mineralöl in der Siedehitze mit 3 bis 6 Th. chlorsaurem Kali oder 15 bis 18 Th. Chlorkalk und der zur Zersetzung desselben erforderlichen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, wobei angeblich Ricinolsäurechlorid, Stearolsäurechlorid, Dichlorceten, Ricinstearolsäurechlorid, Ricinolsäure und Hexapropylen entstehen sollen. Das derart behandelte Gemisch wird mit Wasser gewaschen und darauf durch Seesalz oder Chlorcalcium wieder entwässert.

Als Schmiermittel für schwere Maschinen empfiehlt B. J. Hicks (D. R. P. Nr. 41 361) folgendes sonderbare Gemisch:

4980 Grm. angegangener Brei aus Kohlrüben,
1800 „ „ „ „ Kartoffeln,
670 „ Talg,
230 „ Spanische (Venetianische) Kreide,
42,5 „ Graphit,
57 „ Pech.

Zum Filtriren gebrauchter Schmieröle füllt sie H. A. Flebbe (D. R. P. Nr. 42 306) in den unten mit Siebboden a^1 (Fig. 223

Fig. 223.

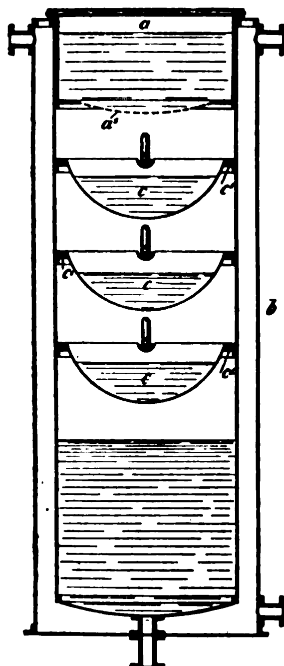
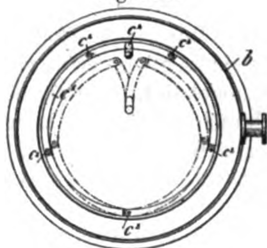


Fig. 224.



und 224) versehenen Kasten *a*, welcher in ein doppelwandiges Heizgefäss *b* eingesetzt ist. In den Raum zwischen den doppelten Wandungen wird heisses Wasser oder Dampf eingeführt, um die zu reinigenden Fette in einem solchen Zustande der Flüssigkeit zu erhalten, dass sie die unterhalb des Kastens *a* befindlichen Filter *c* leicht durchfliessen. Um die letzteren in dem cylindrischen Innenraum des Heizgefässes *b* leicht umwechseln zu können, sind die Filterbeutel an einem einziehbaren Ring c^1 befestigt, welcher aus mehreren durch Gelenke c^2 verbundenen Theilen besteht. Von diesen Theilen lassen sich zwei so gegen den Mittelpunkt des Ringes ziehen, dass dadurch der Durchmesser desselben wesentlich verkleinert wird, wie es die punktirte Stellung in Fig. 224 angibt.

Auf die Filter von Heidmann u. Cp. (D. R. P. Nr. 39 122), — O. Rieck (*D.R.P. Nr. 39 951), — G. Materne (*D.R.P. Nr. 39 767) und G. Streitz (D. R. P. Nr. 43 997) sei verwiesen.

Beim Oelfilter der Electric Filter Company in Chicago[1]) werden die Eisentheile durch Elektromagnetismus entfernt.

Putzbaumwolle und Putzlappen werden nach K. Mönkeberg (D. R. P. Nr. 42 520) dadurch gereinigt, dass dieselben in warmen Räumen auf einander gepackt und der Selbstüberhitzung überlassen werden, worauf man dann die hierdurch gewissermaassen aufgeschlossenen öl- und theerartigen, verharzten Schmiermittel und andere Verunreinigungen durch Pressen möglichst entfernt, dann mit Benzin auslaugt.

C. Engler und E. Kneis[2]) untersuchten die Sauerstoffübertragung und lösende Wirkung von flüssigen Kohlenwasserstoffen auf Metalle. Darnach zeigt namentlich altes Harzöl diese Eigenschaft, während sie bei Erdöl am geringsten auftritt.

Ueber Mineralschmieröle herrschen zwischen J. Treumann[3]) und C. Engler[4]) Meinungsverschiedenheiten.

Zur Bestimmung von Harzöl in Mineralschmieröl wird nach L. Storch[5]) die von fetten Oelen freie Probe mit etwa der 5fachen Menge 96proc. Alkohol in einem Kölbchen übergossen, auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt und geschüttelt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die fünffache Menge Alkohol würde hinreichen, um alles Harzöl zu lösen. Dann wird der Alkohol aus dem Kolben in einen gewogenen kleinen (etwa 7 Centim. hohen) Erlenmeyer'schen Kolben gebracht, das im ersten Kolben zurückbleibende Mineralöl mit einigen wenigen Kubikcentimetern 90proc. Alkohol umgeschwenkt und diese in das zweite Kölbchen gebracht und nun auf einem Wasserbade erwärmt, wobei man das Gefäss mit einem abgesprengten Becherglase umgibt, um allzustarke Condensation an den Gefässwänden zu vermeiden. Man erwärmt so lange, bis der im Kölbchen zurückbleibende Rückstand blasenfrei ist. Nun wägt man das Gefäss nach dem Erkalten (Gewicht des Rückstandes A) und übergiesst mit soviel 96proc. Alkohol als zur Lösung des Rückstandes unter der Voraussetzung, dass derselbe ganz aus Harzöl besteht, nöthig wäre, also mit der 10fachen Menge. Man verfährt nun mit dieser Lösung in gleicher Weise wie das erste Mal und erhält einen Verdampfungsrückstand (B), der nur noch sehr geringe Mengen von Mineralöl enthält. Er liefert auf Procente der ursprünglichen Substanz berechnet noch etwas zu hohe Werthe. — Berücksichtigt man, dass die Differenz in den angewendeten Alkoholmengen bei A und B nöthig war, um die durch die Differenz A—B angegebene, bei der Operation B zurückgebliebene Mineralmenge in Lösung zu bringen, so kann daraus

1) Electrician 19 S. 347.
2) Dingl. 263 S. 193.
3) Glaser's Annal. Nov. 1887 S. 176 u. 192.
4) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1888 S. 869.
5) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1887 S. 93.

jene Mineralölmenge berechnet werden, die in dem bei der Behandlung B benutzten Alkoholmenge gelöst war. Zieht man diese Menge von dem Gewichte B ab, so erhält man ein corrigirtes Gewicht B, welches nun aber mit Rücksicht auf die auftretenden Fehler einen geringern Procentgehalt liefern wird, als der Wahrheit entspricht. Der wahre Werth liegt zwischen dem gefundenen und dem corrigirten Werthe von B. — Versetzt man 1 bis 2 Tropfen Harzöl mit etwa 1 Kubikcentim. Essigsäureanhydrid und fügt 1 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht sofort eine violettrothe Färbung, die nach kurzer Zeit verblasst und in ein schmutziges Braun übergeht.

Nach Holde[1]) eignet sich diese Reaction nicht für Pflanzenöle, da dieselben häufig Cholesterin enthalten, welches mit den genannten Reagentien eine ähnliche Reaction gibt. Derselbe prüft mineralische und pflanzliche Oele auf Harzöl, indem er sie einfach mit Schwefelsäure von 1,530 spec. Gew. schüttelt, worauf sich die Säure bei Gegenwart von Harzöl mit schön violetter Farbe absetzt, während sie bei Abwesenheit von Harzöl gar nicht oder nur schwach gelblich gefärbt wird. Einige Mineralöle von ursprünglich heller Farbe werden durch Schwefelsäure von 1,53 spec. Gew. ganz dunkel gefärbt, während sich die Säure tief bräunt. In solchen Fällen schüttelt man das Oel mit Alkohol und versetzt die abgegossene alkoholische Lösung mit der Säure. Bei Gegenwart von Harzöl tritt sofort eine violette Färbung auf, bei Abwesenheit derselben ist nur eine weisse Emulsion vorhanden.

Zur Bestimmung von Mineralöl in fetten Oelen macht A. Gawalowski[2]) Bemerkungen.

Die Bromabsorption der Mineralöle bestimmt J. B. Mc. Arthur[3]), konnte aber keine Beziehungen zwischen Bromaufnahme und Schmierfähigkeit nachweisen.

Zur Untersuchung von Schmiermitteln löst L. Archbutt[4]) 10 Grm. der Probe in Aether, schüttelt mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew. aus, um die Metalle zu entfernen, dann vorsichtig mit einem Gemisch von 10 Kubikcentim. 10proc. Natronlauge, 5 Kubikcentim. Alkohol und 35 Kubikcentim. Wasser zum Lösen der Fettsäuren und des grössten Theils der Harze. Die rückständige ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand verseift; Aether löst dann Kohlenwasserstoffe, während in der alkalischen Lösung das ursprüngliche Neutralfett bleibt.

Zur Bestimmung von Mineralöl und Paraffin in Fetten und Wachs bringe man nach F. M. Horn[5]) in eine Porzellanschale von 6 bis 10 Centim. Durchmesser mittels Zurückwägung 5 bis 6 Grm. der zu untersuchenden Probe, hierzu ein 2 bis 3 Grm. schweres Stück Aetznatron oder Aetzkali, so dass noch ein Ueberschuss von ätzendem

1) Mittheil. d. techn. Versuchsanst. Berlin 1888 S. 88.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 330.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 62.
4) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 494.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 458.

Alkali zurückbleibt, welcher sich zum Theil durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Alkali umsetzt. Hierauf füge man gegen 80 Kubikcentim. absoluten Alkohol hinzu und rühre die ganze Masse mit einem Glasstabe unter Erwärmung auf dem Wasserbade. Durch die innere Berührung mit dem ätzenden Alkali geht die Verseifung des Fettes sehr rasch und vollständig vor sich und man braucht nicht lange zu warten, bis die Seife trocken geworden ist; ein Zusatz von Sand oder kohlensaurem Natron, um die Seife rasch trocken und pulverig zu machen, ist nicht nöthig, wenn man, sobald die Masse eine breiige Beschaffenheit angenommen hat, dieselbe mit dem Glasstabe vertheilt und die unteren Theile nach oben befördert, wodurch auch das Austrocknen beschleunigt wird. — Die getrocknete Seife ist in eine Hülse von Filtrirpapier zu bringen, die an der Schale anhaftenden Theile kann man fast vollständig mit einem Spatel entfernen, den letzten Rest beseitigt man leicht dadurch, dass die Schale mit erwärmtem Chloroform begossen wird; dasselbe giesst man dann in die mit der Seife beschickte Hülse, welche in dem Extractionsraum des Soxhlet'schen Apparates steckt, ohne nach oben geschlossen zu sein. Hierauf schliesst man die Papierhülse, drückt sie auf den Boden des Extractionsraumes hinab, setzt den Apparat vollständig zusammen und zieht mit Chloroform aus. Die Lösung des Paraffins oder Mineralöles in Chloroform wird in eine gewogene Glasschale gegossen (sollte die Lösung durch etwa mechanisch mitgerissene Theilchen trübe sein, so ist sie vorher zu filtriren), auf das Wasserbad gestellt, das Chloroform verdampft und der Rückstand im Luftbade durch zwei Stunden bei 105 bis 110° getrocknet, weil der Rückstand sehr hartnäckig das Chloroform zurückhält; nach dem Abkühlen im Exsiccator wird gewogen.

Auf die Analyse der Wollschmelzöle von A. Horwitz[1]) und die Untersuchung der Wollspickmittel von Th. Morawski[2]), sowie auf die Fettuntersuchungen von Dieterich[3]) sei verwiesen.

Bei der Bestimmung der Zähflüssigkeit von Schmierölen will L. Barbey[4]) dem Ausfliessen des Oeles einen beträchtlichen Widerstand entgegensetzen. Die Vorrichtung besteht im Wesentlichen aus einer 13 Millim. weiten, senkrechten Röhre *B* (Fig. 225) mit Trichter *F*, während die innen 5 Millim. weite Röhre *D* mit dem Rohre *G* verbunden ist; unten sind beide durch das 8 Millim. weite Rohr *C* verbunden. In der Messingröhre *D* ist durch Stopfen *N* und *O* ein 4 Millim. dicker Eisencylinder *E* so befestigt, dass der so gebildete ringförmige Raum überall gleich weit ist. Die Messingwanne *A* ist mit einem Wärmeregler von Chancel und einem Thermometer *J* versehen. — Bei Ausführung des Versuches lässt man, nach Fortnahme der Eisenstange *E* aus dem Behälter *L* das zu untersuchende Oel so in den Trichter *F*

---

1) Dingl. 271 S. 29; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 115.

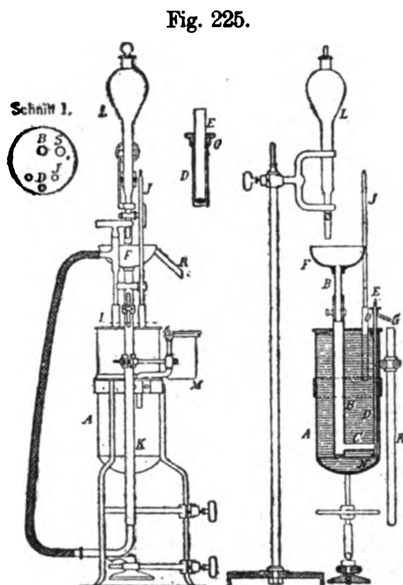
2) Mittheil. d. technol. Gewerbemus. in Wien, Sonderabdr.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 115.

3) Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887 S. 283.

4) Portef. économ. des machin. 11 S. 206.

laufen, dass dieser bis an den Ueberlauf *R* gefüllt bleibt; der etwaige Ueberschuss sammelt sich im Becher *M*. Sind die Röhren *B*, *C* und *D* vollkommen gefüllt, so schliesst man den Hahn von *L*, setzt den Cylinder *E* wieder ein und erwärmt das Wasserbad in *A* auf die gewünschte Temperatur. Wenn die letztere während 10 Minuten sich gleich geblieben ist, lässt man das Oel von Neuem fliessen und überzeugt sich nochmals davon, dass auch in weiteren 10 Minuten die Temperatur dieselbe bleibt. Dann erst beginnt man den eigentlichen Versuch, indem man den mit Eintheilung versehenen Cylinder *K* unter das Ableitungsrohr *G* schiebt und das innerhalb 10 Minuten ausfliessende Oel auffängt. Der Cylinder *K* wird darauf durch die Oeffnung *S* während 5 Minuten in das Wasserbad eingesenkt und darauf das Volumen abgelesen. Die Zahl der Kubikcentimeter des ausgeflossenen Oeles ist unmittelbar ein Maass für die Dünnflüssigkeit, wenn man stets die gleiche Versuchsdauer anwendet. Barbey multiplicirt diese Zahl mit 6 und vergleicht also die während einer Stunde ausfliessenden Oelmengen. In dieser Weise wurden folgende Werthe erhalten:

Fig. 225.



	Spec. Gew. bei 15°	Grad der Dünnflüssigkeit bei + 35°
Helles, schottisches Schieferöl	**0,868**	**579,0**
Braunes Schieferöl von Autun	**0,878**	**918,0**
Dunkles amerikanisches Mineralöl	**0,879**	**51,0**
Oelsäure	**0,903**	**188,0**
Russisches Mineralöl	**0,912**	**43,2**
Rohes Colzaöl	**0,915**	**84,0**
Rüböl	**0,916**	**89,4**
Klauenöl	**0,917**	**98,4**
Schmieröl	**0,917**	**97,8**
Grünes Olivenöl	**0,918**	**105,6**
Rohes Erdnussöl	**0,920**	**104,4**
Elsässisches Mineralöl	**0,927**	**67,2**
Fischöl	**0,927**	**135,0**
Leinöl von Bombay } **1. kalte Pressung**	**0,935**	**143,4**
Leinöl aus dem Norden } **1. kalte Pressung**	**0,936**	**141,0**
Ricinusöl	**0,964**	**13,2**
Harzöl	**0,984**	**72,0**

Die Abhängigkeit des Flüssigkeitszustandes von der Temperatur (vgl. J. 1888. *828) zeigt folgende Zusammenstellung:

Bezeichnung	Spec. Gewicht bei 15°	Rückstand bei der Destillation	Entflammungspunkt	Erstarrungspunkt	Dünnflüssigkeit bei 0°	20°	35°	50°	75°	100°
		Proc.								
Rohes Colzaöl	0,915	—	—	— 6°	20,4	—	84,0	143,4	286,8	492
Kaukas. Naphta-Rückstand	0.912	16.5	132°	— 8	4,8	—	43,2	94,4	247,2	492
„ „ „	0,907	15,0	117	— 9	6,0	24,0	55,8	126,6	315,0	576
„ „ „	0,912	16,0	160	— 8	5,4	—	41,5	91,0	246,6	477
„ „ „	0,907	15,0	102	— 9	5,8	22,8	55,8	105,6	274,5	540
Rüböl von Pechelbronn (Schmieröl)	0,917	15,0	120	— 5	1,5	—	67,2	148,8	372,0	678
Rohöl von Pechelbronn (zur Gasbereitung)	0,863	7,0	72	0	0	525,0	732,0	1020,0	—	—
Stark asphalthaltiger Rückstand d. amerik. Erdöles	0,920	23.5	138	— 4	0	15,6	52,2	116,4	280,8	531
Dunkles amerik. Mineralöl	0,885	15,0	160	0	0	22,2	50,4	111,6	262,8	442
Helles amerik. Mineralöl	0.912	3,0	145	0	0	89,4	174.0	330,0	645,0	1068
Naphta-Rückstand v. Kouban	0,965	28,0	126	— 8	0	6,4	18,6	50,4	162,0	378
Oleonaphta Ragosine Nr. 0	0,912	6,0	170	— 8	3,6	14,2	39,0	89,8	251,5	519
„ „ „ 1	0,907	5,0	165	—10	6,4	27,0	61,3	129,0	336,0	671
„ „ „ 2	0,899	5,0	152	—20	21,5	53,9	141,0	257,0	556,0	963

Zur Untersuchung der Schmieröle empfiehlt J. Traube[1] die Tropfenzählung (vgl. S. 1060). — (Ref. hält diesen Apparat für nicht empfehlenswerth, da er nicht die genaue Ausflusszeit bei jeder Temperatur bestimmen lässt. Für die praktische Beurtheilung von Schmierölen kommt es dagegen nur darauf an, in möglichst einfacher Weise Vergleichswerthe zu erhalten. Die Schmierfähigkeit eines Oeles hängt bekanntlich davon ab, dass dasselbe eine Schicht zwischen den bewegten Flächen bildet und dadurch die unmittelbare Berührung derselben hindert. Ist dieses erreicht, so wirkt das Oel um so besser, je leichter die Oelmolecüle gegeneinander verschiebbar sind, d. h. je geringer im Allgemeinen die Zähflüssigkeit ist. Nun werden aber leichtflüssige Oele auch leicht bei stärkerem Drucke zur Seite gepresst, bei grossen Umdrehungsgeschwindigkeiten auch wohl fortgeschleudert, so dass sich die reibenden Flächen nun doch berühren, die erwartete Wirkung des Schmieröles also ausbleibt [vgl. J. 1880. 828]. Um somit die vollkommenste Wirkung zu erzielen, müsste man für jeden Druck [bez. Maschinentheil] und jede Temperatur verschiedene Oele verwenden, was natürlich praktisch unmöglich ist. — Die wirkliche Schmier-

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1887 S. 251; Zeitschrift f. d. chem. Industrie 1887 S. 290.

fähigkeit eines Oeles kann nur durch Reibungsversuche ermittelt werden, die Zähflüssigkeit gibt nur dann einen ungefähren Anhalt für die Beurtheilung des Oeles, wenn sie für die verschiedenen Temperaturen, denen die fraglichen Maschinentheile ausgesetzt werden, vergleichsweise festgestellt ist. F.)

Seife und Stearin.

Auf dem Gebiete der Seifenfabrikation gibt es wenig Neues und noch weniger Erfreuliches zu verzeichnen. Die meisten „Neuerungen" betreffen weitere, von F. Eichbaum u. A.[1]) ausgearbeitete Vorschriften zum Verfälschen der Seifen.

Lehrreich ist z. B. folgende Kostenrechnung:

100 Pfd. Leinöl	20,—	Mark
15 „ Harz	0,60	„
50 „ Mehl	4,—	„
55 „ Potasche	8,80	„
10 „ Chlorkalium	0,80	„
Ausbeute: 450 Pfd., Fastage dazu	4,50	„
Allgem. Unkosten für 100 Pfd. Seife = 50 Pf. / Fracht und Spesen „ 100 „ „ = 50 „	4,50	„
Summe	43,20	Mark.

Es kosten 100 Pfd. Oelseife im Selbstkostenpreise 9,60 Mark.

Wann endlich wird diesem Unfug gesteuert? (Vgl. J. 1886. 985; 1887. 1205.)

Zur Herstellung einer Naturkornseife zum Walken werden nach F. Eichbaum[2]) 200 Kilogrm. Talg, 750 Kilogrm. Kammfett und 450 Kilogrm. Leinöl nebst etwa 600 Kilogrm. 20grädiger Lauge in den Kessel gegeben und bei langsamem Feuer Verband hergestellt. Nach eingetretenem Verband werden, damit die Masse nicht dick werden kann, gleich mehrere Töpfe 20grädige Lauge zugegeben, und dann unter schwachem Sieden so lange mit dem allmählichen Zusatz von 20 bez. 28grädiger Lauge fortgefahren, bis sich die Seife in ziemlich klarem Leim zeigt. Man lässt nun hochsieden, damit die überschüssigen Wassertheile (Phlegma) verdampfen; hierbei wird die Seife gern so gehalten, dass sie etwas Laugenüberschuss hat, wodurch sie nicht nur ein helleres Ansehen erhält, da durch die vorhandene Laugenschärfe Oel und Fett etwas gebleicht wird, sondern auch das unangenehme Anbrennen wird so mehr verhindert. Nach längerem tüchtigen Dampfen wird der auf der Seife befindliche Schaum, welcher überflüssige Wassertheile anzeigt, allmählich verschwinden und die Seife anfangen, hörbar „Rosen zu brechen"; in diesem Zustande befindlich, wird der vorhandene Laugenüberschuss durch etwa 20 bis 25 Kilogrm. Talg ausgestochen, auch jede weiter erforderliche Correctur im Causticitätsverhältniss u. dergl. ausgeführt. Die fertig

1) Vgl. Seifenfabr. 1888 S. 145, 224, 326, 574.
2) Seifenfabr. 1888 S. 121.

aufsiedende Seife muss ein wolliges Aussehen haben, wenn man mit dem Spatel durch dieselbe fährt, „rauschen“, auch in erhabenen Streifen von demselben ablaufen und, ohne zu spinnen, kurz abbrechen. Die Seife muss ferner, mit dem Spatel geworfen, keine Wasserblasen mehr zeigen sondern kurz abfallen. Wird der Finger in eine aufgesetzte Probe getaucht und langsam zurückgezogen, so muss die Seife in einem kleinen Zapfen daran hängen bleiben. Eine auf Glas gesetzte Probe muss leicht auflegen, „Blume“ haben und nach dem Erkalten sich klar und fest zeigen, auch im Bruch nicht zähe, sondern kernseifenartig sein. Eine so hergestellte Naturkornseife wird, auf 75° erkaltet, in grössere Fässer gegossen; es erfolgt dann bei einer Kellertemperatur von etwa 12 bis 15° die Ausscheidung des stearinsauren Kali (Korn) normal, und die Seife zeigt nach Verlauf von 2 bis 3 Wochen ziemlich dichtes, grösseres Korn, ist auch hell und klar.

Zur Herstellung der Natronseife werden nach C. Polony (D. R. P. Nr. 43 340) die Fette mit Ammoniakflüssigkeit verseift, dann wird mit Kochsalz ausgesalzen.

Zur Herstellung von Seife wird nach G. Linget und J. Viaudey (D. R. P. Nr. 40 101) den geschmolzenen Fetten mit einem Male eine Lauge von 30 bis 40° und hierauf eine gesättigte Kochsalzlösung zugesetzt. Der Gehalt an Aetznatron beträgt bei der Lauge 15 Proc., derjenige an Chlornatrium bei der Kochsalzlösung 10 Proc. des Gewichtes der Fette. Diese Masse wird sofort nach ihrer Herstellung zum Sieden gebracht und derselben, sobald eine vollkommene Verseifung eingetreten, was ungefähr nach 2 bis 3 Stunden geschehen ist, 30 Proc. von dem Gewicht der gebrauchten Fette an Wasser zugefügt, um den Brei zu verdünnen und die Entfernung der glycerinhaltigen Lauge zu erleichtern.

Zur Herstellung von Seife will M. O'Hara (Anm. P. 371093) die Fette erst mit Wasser emulsiren, dann die Natronlauge einrühren.

S. Sugden (Engl. P. 1887 Nr. 1033) will die Fette erst mit Bleioxyd verseifen, die Bleiseife mit Alkalien zerlegen. (?)

Seifenriegelhobelmaschine beschreibt A. Krull[1]), — eine Seifenschneidmaschine O. W. Röber (D. R. P. Nr. 44 111).

Die Untersuchung von Kräuterseifen beschreibt F. M. Horn[2]).

Das sog. desinficirende Ozon-Waschpulver von Cunradi in Neu-Ulm besteht nach W. Fahrion[3]) aus 30 Proc. Wasser, 10 Proc. Oelsäure-Natron-Seife, 50 Proc. wasserfreier Soda und 10 Proc. Thon.

Amerikanische Waschpulver haben nach Poset und Janeck[4]) folgende proc. Zusammensetzung:

1) Seifenfabr. 1888 S. *610.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 317.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 509.
4) Pharm. Era 1888.

	Wasser	Natrium-carbonat	Seife
Pearline	12,568	52,255	35,181
Soapine	15,213	49,581	35,205
Boraxine	14,778	57,873	23,727
Gold Dust	8,062	48,980	42,957
Ivorine	14,49	47,24	38,26
Babbit's 1776 Powder	8,65	37,57	53,77
Acme Soap Powder	15,39	58,47	26,1
Gillett's Wash'g Cryst'l	17,122	82,878	keine
Shirrell's Wash'g Cryst'l	53,81	46,19	keine

Die Herstellung von Stearin wird besprochen [1]).

Zum Reinigen von Fettsäuren lässt F. Sahlfeld (D. R. P. Nr. 39 373) die durch Schwefelsäureverseifung erhaltenen dunkeln, unangenehm riechenden Fettsäureprodukte einem Dampfstrahle entgegenführen [2]).

Zur Fettverseifung empfiehlt L. Hugues [3]) das Fett mit Wasser 6 bis 7 Stunden auf 180 bis 200° zu erhitzen.

Destillatstearin. Nach R. Benedikt [4]) dürfte die von Saytzeff beobachtete Umwandlung der Oxystearinsäure in Isoölsäure auch bei der fabrikmässigen Destillation mit überhitztem Dampf eintreten, so dass die durch Schwefelsäureverseifung gewonnene technische Stearinsäure als eine Mischung von Stearinsäure, Palmitinsäure und Isoölsäure angesehen werden kann. Die Umwandlung eines Theiles der Oelsäure in Isoölsäure vollzieht sich demnach in folgender Weise. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure entsteht Oxystearinschwefelsäure:

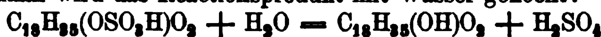
$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2$$



Oelsäure Oxystearinschwefelsäure

Sodann wird das Reactionsprodukt mit Wasser gekocht:

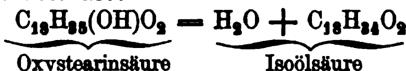
$$C_{18}H_{35}(OSO_3H)O_2 + H_2O = C_{18}H_{35}(OH)O_2 + H_2SO_4$$



Oxystearinschwefelsäure Oxystearinsäure

Endlich wird destillirt:

$$C_{18}H_{35}(OH)O_2 = H_2O + C_{18}H_{34}O_2$$



Oxystearinsäure Isoölsäure

Firnisse, Harze, Anstriche.

Leinölsäure gibt nach L. M. Norton und H. A. Richardson [5]) beim Destilliren eine neue Säure: $C_{20}H_{36}O_2$.

1) Seifenfabr. 1888 S. 123 u. 535.
2) Zeitschrift f. d. chem. Industrie 2 S. *29.
3) Corps gras industr. 14 S. 19.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 491.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888 S. 2736; Americ. Chem. Journ. 10 S. 57.

Trocknende Oele. K. Peters stellt für die Leinölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ auf. — Nach K. Hazura und A. Friedreich gibt die Leinölsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt: Sativinsäue, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, Linusinsäure, $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ und Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ [1]).

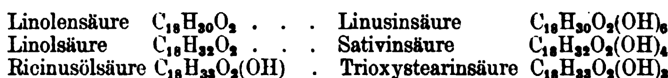
Die trocknenden Oele untersuchte dann sehr eingehend K. Hazura [2]). Bei der Einwirkung von Brom auf eisessigsaure Lösungen von Hanfölsäure erhielt er neben flüssigen Bromprodukten ein festes, aus welchem er zwei Verbindungen isoliren konnte. Die eine schmilzt bei 114 bis 115°, ist in Alkohol, Aether und Eisessig sehr leicht löslich. Sie krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{32}O_2Br_4$. Die zweite Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig sehr schwer löslich und krystallisirt aus alkoholischen Lösungen in mikroskopisch kleinen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 177° und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{30}O_2Br_6$. Wenn man nun diese Bromprodukte in ihren alkoholischen Lösungen mit Zink und Salzsäure erhitzt, so wird das Brom wohl durch den nascirenden Wasserstoff entfernt, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern die ungesättigten Fettsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$ werden rückgebildet. Erstere Säure entzieht der Hübl'schen Lösung 4 At., letztere 6 At. Jod. Die erstere, welche somit vier freie Valenzen enthält, nannte er Linolsäure, die letztere, in der 6 freie Valenzen anzunehmen sind, Linolensäure. Wenn man nun diese beiden ungesättigten Fettsäuren in ihren alkalischen Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht neben niederen Fettsäuren aus

	Linolsäure	. . .	Sativinsäure,
aus	Linolensäure	. .	Linusinsäure.

Die Sativinsäure ist in Wasser fast unlöslich, 1 Th. löst sich in etwa 1000 Th. heissen Wassers; in Alkohol ist sie leicht löslich, unlöslich in Aether. Sie schmilzt bei 173° und krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{36}O_6$ und ihre weitere Untersuchung ergab, dass sie eine Carboxylgruppe und 4 alkoholische Hydroxylgruppen enthält, demnach eine 5werthige, einbasische Fettsäure ist. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Barytsalz dagegen unlöslich in Wasser. Durch Behandlung mit nascirendem Jodwasserstoff konnte sie zu gewöhnlicher Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ reducirt werden. Die Sativinsäure ist demnach als eine Tetraoxystearinsäure aufzufassen. — Die Linusinsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, ebenso in Alkohol. In Aether ist sie vollkommen unlöslich. Sie krystallisirt aus Wasser in mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln, welche bei 203° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel

1) Monatsh. f. Chemie 1887 S. 106 u. 156.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 312.

$C_{18}H_{36}O_8$ und ihre weitere Untersuchung ergab, dass sie eine Carboxylgruppe neben 6 alkoholischen Hydroxylgruppen enthält, somit eine siebenatomige, einbasische Fettsäure ist. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, das Barytsalz schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. — Wenn man nun bedenkt, dass bei der Oxydation verdünnter, alkalischer Lösungen von



Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$ . . .	Linusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$ . . .	Sativinsäure	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
Ricinusölsäure	$C_{18}H_{33}O_2(OH)$.	Trioxystearinsäure	$C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$

erhalten werden, dass ferner Saytzeff aus



Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$ . . .	Dioxystearinsäure	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
Elaïdinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$ . . .	Isodioxystearinsäure	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$

erhielt, so drängt sich die Erkenntniss einer Gesetzmässigkeit auf: Die ungesättigten Fettsäuren addiren, wenn sie in ihren alkalischen Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat oxydirt werden, soviel (OH)-gruppen, als sie freie Valenzen enthalten, und geben gesättigte Oxyfettsäuren mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül. Diese Regel ist aber nicht nur deshalb von Wichtigkeit, weil sie bei Oxydation ungesättigter Fettsäuren die zu erwartenden Oxydationsprodukte voraussagen lässt, sondern auch deshalb, weil sie zu einem Verfahren führt, nach welchem die ungesättigten Fettsäuren der Oele und Fette untersucht werden können. Man verseift die Fette und Oele, löst die erhaltenen Seifen in Wasser und fällt die neutral gemachten Lösungen mit Bleizucker. Die erhaltenen Bleisalze werden mit Aether ausgezogen, aus den ätherischen Auszügen mit verdünnter Schwefelsäure die ungesättigten Säuren abgeschieden und deren alkalische Lösungen mit Lösungen von Kaliumpermanganat oxydirt. Man stellt nun die Zusammensetzung der in dem Oxydationsprodukte enthaltenen Oxyfettsäuren fest und schliesst aus der Zahl ihrer Kohlenstoffatome und der alkoholischen (OH)-gruppen auf die Zahl der Kohlenstoffatome und der freien Valenzen der sie liefernden ungesättigten Fettsäuren. — Nach diesem Verfahren wird nun die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren der einzelnen trocknenden Oele festgestellt und in der folgenden Tabelle angegeben, welche Oxysäuren und in welcher Menge (Grm.) dieselben aus 100 Grm. der untersuchten flüssigen Fettsäuren erhalten werden.

	100 Grm. der flüssigen Fettsäure aus				
	Leinöl	Hanföl	Nussöl	Mohnöl	Cottonöl
	geben				
Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$	1,2	4	2,5	8,5	23
Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$.	6,5	24	25	18,5	31,5
Linusin- und Isolinusinsäure $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	20,3	2,5	2	0,3	—

Da bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Nussöls und Mohnöls

Dioxystearinsäure	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
Sativinsäure	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$
Linusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$
Isolinusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$

entstehen, so folgt mit Zugrundelegung der oben entwickelten Regel, dass die flüssigen Fettsäuren der genannten Oele bestehen aus:

Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$
Isolinolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$

Bei der Oxydation der Cottonölsäure entsteht nur Dioxystearinsäure und Sativinsäure, folglich besteht die Cottonölsäure nur aus Oelsäure und Linolsäure. — Bezüglich der quantitativen Zusammensetzung lässt sich noch Folgendes bemerken: 1. Leinölsäure. Bei der Bromirung der Leinölsäure entsteht neben drei anderen Bromprodukten auch das bei 177° schmelzende Linolensäurehexabromid, $C_{18}H_{30}O_2Br_6$. Bei seiner Schwerlöslichkeit in Aether kann man die Menge desselben fast quantitativ bestimmen und es zeigte sich, dass aus 50 Grm. Leinölsäure 20 Grm. dieses Stoffes entstehen, was einem Gehalt von 15 Proc. Linolensäure in der Leinölsäure entspricht. Da man ferner aus der Bildung so geringer Mengen von Dioxystearinsäure schliessen kann, dass die Leinölsäure nur geringe Mengen von Oelsäure enthält, so kann man den Gehalt von Linolen- und Isolinolensäure zu 80 Proc., somit den Gehalt an Isolinolensäure zu 65 Proc. annehmen. Ferner wird man wohl nicht sehr irren, wenn man annimmt, dass die Leinölsäure etwa 15 Proc. Linolsäure enthält. — 2. Hanfölsäure. Bei der Bromirung der Hanfölsäure entsteht auf 7 Th. Linolsäuretetrabromid, $C_{18}H_{32}O_2 . Br_4$, 1 Th. Linolensäurehexabromid. Wenn man ferner erwägt, dass bei der Oxydation der Hanfölsäure von Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_8$ vorwiegend Linusinsäure entsteht, so kann man wohl annehmen, dass die Hanfölsäure etwa 70 Proc. Linolsäure, 15 Proc. Linolen- und Isolinolensäure und 15 Proc. Oelsäure enthält. — 3. Nussölsäure. Da bei der Bromirung der Nussölsäure nur sehr geringe Mengen Linolensäurehexabromid entstehen, kann man wohl annehmen, dass sie 80 Proc. Linolsäure, 13 Proc. Linolen- und Isolinolensäure und 7 Proc. Oelsäure enthält. — 4. Mohnölsäure. Mit Rücksicht darauf, dass bei der Oxydation der Mohnölsäure äusserst geringe Mengen von Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_8$, aber ziemlich viel Dioxystearinsäure entsteht, und auch bei der Bromirung fast gar kein Linolensäurehexabromid gebildet wird, so kann man annehmen, dass die Mohnölsäure aus 30 Proc. Oelsäure, 65 Proc. Linolsäure und 5 Proc. Linolensäure und Isolinolensäure besteht. — 5. Cottonölsäure. Mit Rücksicht darauf, dass die Jodzahlen der Linolsäure und Oelsäure 181,4 und 90,0 sind und die Cottonölsäure, welche sich nur aus diesen beiden Säuren zusammensetzt, die Jodzahl

143,0 zeigte, so kann man annehmen, dass in der Cottonölsäure 40 Proc. Oelsäure und 60 Proc. Linolensäure gemengt sind. — Da das Trocknen der Oele in der Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung fester Oxydationsprodukte besteht und da alle Oele, deren flüssige Fettsäuren nur aus Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ bestehen, zu den nichttrocknenden gehören, so kann man annehmen, dass ein trocknendes Oel desto schlechter trocknet je mehr Oelsäure es enthält. Ferner ist es wohl zweifellos, dass die Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, welche 6 freie Valenzen enthalten, mehr Sauerstoff aufnehmen können, als die 4 freie Valenzen enthaltende Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Ein Oel wird daher desto besser trocknen, je mehr die Säuren $C_{18}H_{30}O_2$ vorwiegen. — Nach den Untersuchungen Mulder's sind die Mengen der gesättigten Fettsäuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, welche die trocknenden Oele enthalten 10 bis 15 Proc. für Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nussöl. Die Menge der festen, gesättigten Fettsäuren des Cottonöls übersteigt 30 Proc. Selbstverständlich wird ein Oel desto schlechter trocknen, je mehr es von diesen gesättigten Säuren enthält. — Wenn man diese Punkte erwägt, so liesse sich, ohne die Trockenfähigkeit der einzelnen Oele zu kennen, der Schluss ziehen, dass das Leinöl am besten trocknen muss, schlechter, jedoch gut, das Hanföl und Nussöl, ziemlich schlecht das Mohnöl und nur schwach das Cottonöl. Nun entspricht aber diese Reihenfolge für die trocknenden Oele, nämlich

Leinöl	Jodzahl	170—181
Hanföl	„	157,5
Nussöl	„	145,7
Mohnöl	„	141,0
Cottonöl	„	105,0

thatsächlich den in der Praxis gemachten Beobachtungen.

Trocknende Oele. Versuche von A. Bauer und K. Hazura[1]) führen zu folgenden Schlüssen: 1. Die trocknenden Oelsäuren verhalten sich alle gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft, nur ist die Schnelligkeit der Oxydation abhängig von dem Verhältnisse, in welchem die Linolsäure zu den Linolensäuren in den einzelnen trocknenden Oelen steht. Je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation. — 2. Die Oxydation beruht aber nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es schiebt sich noch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein und es entstehen Oxydationsprodukte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten. Wäre dieses nicht der Fall, so könnte, abgesehen von der Verschiedenheit der Säurezahl und Verseifungszahl der acetylirten Oxyölsäuren, Mulder nicht durch Aussetzen von Leinölsäure dem Sauerstoffe der Luft bis zur Gewichtsconstanz zu einer Säure gekommen sein, welche 61,0 Proc. C und 9,3 Proc. H enthielt und welche er als das zweite Hydrat seiner Linoxysäure ansah,

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 455.

als $C_{16}H_{26}O_8 . 2H_2O$. Wenn man annehmen würde, dass die Leinölsäure nur aus Linolensäuren $C_{18}H_{30}O_2$ besteht, so würde sie nur Atome Sauerstoff addiren, da Linolensäure nur 6 Atome Brom zu addiren vermag, und dann eine Säure $C_{18}H_{30}O_8$ geben, welche 66,26 Proc. C enthält. Nimmt man aber an, dass noch überdies 2 Atome Sauerstoff auf andere Art, als durch Addition aufgenommen werden können, so könnte aus einer Säure $C_{18}H_{30}O_2$ eine Säure $C_{18}H_{30}O_7$ entstehen, welche 60,4 Proc. C enthalten würde. Da nun Mulder 61,0 Proc. C in dem Hydrat seiner Linoxysäure gefunden hat, so kann man annehmen, dass die Linolensäuren, welche in der Leinölsäure enthalten sind, ausser den drei Sauerstoffatomen, welche sie zu addiren vermögen, noch zwei Atome Sauerstoff auf andere Art zu binden im Stande sind. — 3. Zwischen der Oxydation der trocknenden Oelsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied. — 4. Wenn dünne Lagen trocknender Oelsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgestezt werden, oder, wenn die Temperatur, bei welcher die Oxydation stattfindet, auf etwa 80° erhöht wird, so findet nach beendigter Oxydation eine Anhydridbildung statt. Es entstehen schliesslich aus den harzartigen, klebrigen Oxydationsprodukten feste Körper, welche in Aether unlöslich sind, aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in ätherlösliche Säuren verwandelt werden können. Welcher Art diese Anhydridbildung ist, ob sich aus 2 Mol. der Oxysäuren 1 Mol. des Anhydrides bildet, ist vorderhand zu entscheiden unmöglich. — 5. Ueberdies ist auch anzunehmen, dass sich an allen Processen, welche als das Trocknen der Oele bezeichnet werden, nur die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und die Linolen- und Isolinolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ betheiligen, da es bekannt ist, dass die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ keine festen Oxydationsprodukte bei Einwirkung des Sauerstoffs der Luft liefert. — Beim Trocknen der Oele fängt nach Mulder die Oxydation beim Glycerin an, und geht dann über auf die Leinölsäure. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird sie in das Anhydrid einer Oxyleinölsäure übergeführt, welches einen neutralen, in Aether unlöslichen Körper darstellt, welchen Mulder Linoxyn nennt. Dann geht die Oxydation weiter und es wird zunächst die Oelsäure oxydirt, dann erst die Palmitin- und Myristinsäure. So lange die drei letztgenannten Säuren im Oxydationsprodukte des Leinöls vorhanden sind, ist das getrocknete Leinöl elastisch; wenn auch diese Säuren oxydirt worden sind, wird die gestrichene Decke bröcklich und die mit dem Leinöl etwa aufgetragene Farbe verdirbt. — Bauer und Hazura zeigen aber dass Mulder's Linoxyn ein Glycerid und nicht ein Säureanhydrid ist. Zwar fängt beim Glycerin die Oxydation an, aber wahrscheinlich nur bei jenem des Oleïns, Palmitins und Myristins. Darnach wird das Linoleïn oxydirt und in das Glycerid von Oxyleinölsäuren übergeführt, und es entsteht eine ätherunlösliche Verbindung, welche zum Unterschiede von Mulder's Linoxyn Oxylinoleïn genannt wird. Was nun weiter geschieht, ob es nach längerer Einwirkung der Luft in das Anhydrid der Oxyleinölsäuren in das Linoxyn Mulder's übergeht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Harzöl aus Cholophonium besteht nach A. Renard[1]) aus etwa 80 Proc. Diterebenten $C_{20}H_{30}$, 10 Proc. Diterebenylen $C_{20}H_{28}$ und 10 Proc. Didecyn $C_{20}H_{36}$.

Zur Gewinnung von Terpentin werden nach E. Schaal (D. R. P. Nr. 39 940) zuerst die Coniferenharze durch fractionirte Destillation mit oder ohne Luftverdünnung von den leichtflüchtigen Antheilen befreit, dann wird im Kohlensäurestrom oder unter Zuleitung von sauerstofffreien Verbrennungsgasen, von Wasserdampf, von Methyl-, Aethyl-, Butyl-, Amylalkohol, von leicht siedendem Harzöl, von Aceton, Terpentinöl, Kienöl, Kampheröl, von Petroleum-, Braun- und Steinkohlenbenzin bei gleichzeitiger Luftverdünnung weiter destillirt, so lange noch Terpentin übergeht.

Beim Apparate zum Schmelzen von Copal und Bernstein von R. Lehmann, C. F. Burger und F. J. Seifert (D. R. P. Nr. 9444 und 40 892) ist der untere Theil *A* (Fig. 226 und 227) mit einem Dampfmantel *B* versehen. Durch Mannlochverschluss *C* kann

Fig. 226.

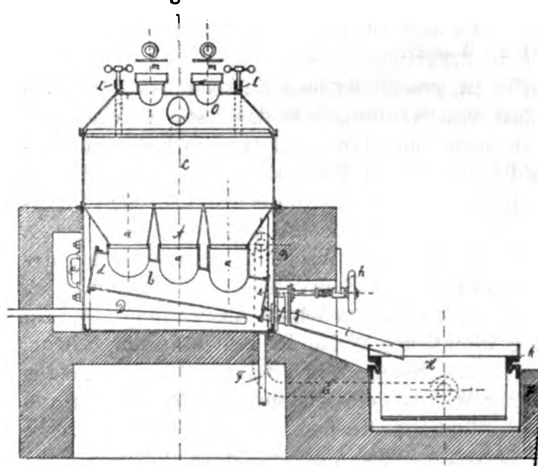
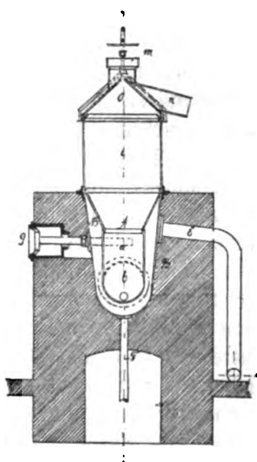


Fig. 227.



man an den unteren Theil des Schmelzapparates gelangen. Durch Dampfrohr *D* mit vielen kleinen Bohrungen wird der stark überhitzte Dampf zugeführt. *E* ist das Dampfaustrittsrohr, *F* ein kleines Rohr zum Ablassen des Condensationswassers, welches sich bei erster Inbetriebsetzung oder nach längeren Stillständen im Mantelgefäss *B* bildet, *G* ein Pyrometer. Der untere, der eigentliche Schmelzraum *A* besteht aus trichterförmigen Rohren *a*, die mit ihren unteren Enden in ein schräg liegendes Sammelrohr *b* münden, mit ihren erweiterten oberen Enden sich dagegen an den Steigraum *c* des Schmelzapparates anschliessen. Der hintere

1) Monit. scientif. 1888 S. 748.

Boden *d* des Sammelrohres *b* ist abnehmbar, so dass man behufs Reinigung nach Abnahme des Mannlochdeckels *C* und des hinteren Bodens *d* in das Innere des Schmelzraumes gelangen kann. An den vorderen Boden *e* schliesst sich das Ablassrohr *f* an, welches durch einen Schieberverschluss *g*, der durch ein Handrädchen *h* bewegt werden kann, verschlossen ist. *i* ist die Rinne, durch welche die geschmolzenen Stoffe behufs weiterer Verwendung in das Gefäss *H* geleitet werden. Dieses Gefäss sitzt durch den dicht schliessenden Ring *k* in einem umhüllenden Gefäss *J*, in welches vermittels des Rohres *E* der das Mantelgefäss *B* verlassende Dampf geleitet wird, bevor er ins Freie entweicht. *O* ist eine durch Klammern *l* gehaltene abnehmbare Haube, welche den Apparat nach oben abschliesst und mit Füllöffnungen *m* und Helmrohr *n* versehen ist, welch letzteres mit dem Kühler in Verbindung steht.

Mastixharz wurde von E. Reichardt[1]) untersucht.

Schellack wird nach R. Benedikt und E. Ehrlich[2]) für viele Anwendungen von Wachs befreit. Es geschieht dies durch Kochen mit verdünnten Sodalösungen. Ein passendes Verhältniss ist z. B.:

100 Th. Schellack,
50 „ kohlens. Natron,
2000 „ Wasser.

Sobald sich das Wachs in geschmolzenem Zustande an der Oberfläche angesammelt hat, lässt man erkalten, hebt das erstarrte Wachs ab und filtrirt die Flüssigkeit noch, falls eine vollständige Reinigung erwünscht ist. Aus dem Filtrate fällt das Harz beim Ansäuern in bröckligen Massen aus, die zusammengeschmolzen die Härte des rohen Schellacks haben und beim Kochen mit Wasser ebenso wie dieser zwar weich werden, aber nicht schmelzen. Die von Wachs getrennte Lösung des Schellacks in kohlensaurem Natron oder Borax findet bekanntlich auch zur Herstellung von Lederlacken ausgedehnte Anwendung. — Löst man Schellack zuerst in gewöhnlicher Weise in kohlensaurem Natron, entfernt das Wachs, fügt für je 1 Kilogrm. in 20 Liter Wasser gelösten Schellack 300 Grm. in wenig Wasser gelösten Natronhydrats hinzu und kocht, so lässt eine nach $^1/_4$stündigem Kochen herausgenommene Probe beim Ansäuern nicht mehr hartes, sondern klebriges Harz ausfällen. Die Flüssigkeit wird unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers 2 Stunden im Sieden erhalten, dann erkalten gelassen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Harz scheidet sich zum Theile an den Wänden der Gefässe ab, weshalb man das Ansäuern der erkalteten Lösung am besten gleich in Schüttelflaschen vornimmt. Der andere Theil des Harzes bleibt in der Flüssigkeit vertheilt. Man schüttelt das Ganze wiederholt mit Aether aus, destillirt die Auszüge ab und erwärmt den Rückstand bis zur vollständigen Vertreibung des Aethers auf dem Wasserbade. Dieses nicht ganz gleichartige Produkt wird als roher flüssiger

1) Archiv der Pharm. 226 S. 154.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 237.

Schellack bezeichnet. Die Ausbeute aus wachsfreiem Schellack beträgt etwa 70 Proc., der andere Theil des Harzes ist in mehr oder weniger dunkel gefärbte, schmierige Massen übergegangen, welche von Aether nicht aufgenommen werden. Das verarbeitete Schellackharz zeigte die Säurezahl 66,0. Für den flüssigen Schellack ergab sich die Säurezahl 204, d. h. 1 Grm. des unveränderten Harzes benöthigt zu seiner Absättigung 0,066 Grm., dagegen 1 Grm. des flüssigen Schellacks 0,204 Grm. Kalihydrat. Die letztere Zahl ist nahezu drei mal so gross, wie die erste, das Molecül des flüssigen Schellacks enthält somit drei Carboxylgruppen für je eine im unveränderten Schellack. Der flüssige Schellack enthält somit mindestens drei Carboxylgruppen, der feste Schellack ist als ein inneres Anhydrid des flüssigen aufzufassen. Bezeichnet man mit M das Moleculargewicht des flüssigen Schellacks, so ergibt sich dasselbe aus der Säurezahl (204) und aus dem Moleculargewichte des Kalihydrates (56,1) nach der Gleichung:

$$M:3 \times 56{,}1 = 1000:204$$

somit M = 825. Unter Berücksichtigung der Elementaranalyse kann man nun dem flüssigen Schellack die Formel $C_{46}H_{72}O_{12}$ (Moleculargewicht 816) beilegen. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium kann man Schellack völlig in Azelainsäure und Fettsäuren überführen. Schellack steht somit in naher Beziehung zu den Fetten.

Schellackwachs wurde eingehend von R. Benedikt und F. Ulzer[1]) untersucht.

Untersuchung von Harzen. Die Literatur über die Untersuchung von Harzen ist bis jetzt nicht gross. Die Handbücher der technisch-chemischen Untersuchungsverfahren von Bolley, Böckmann u. A. erwähnen dieselbe überhaupt nicht. Bei den Angaben von Sacc (J. 1869. 658), J. Wiesner und Hirschsohn (Chem. C. 1877. 182) sind die chemischen Eigenschaften der Harze wenig berücksichtigt. Erst Kremel (J. 1886. 443) bestimmte von einigen Harzen die Säurezahl durch Neutralisiren mit alkoholischer Kalilauge und die Esterzahl, entsprechend dem von Köttstorfer'schen Verfahren für Butteruntersuchung (J. 1879. 949). Die vollständigste Untersuchung über die Ausmittlung der Harze haben M. v. Schmid und F. Erban[2]) ausgeführt. Bestimmt wurde 1. Die Säurezahl, d. i. die Menge Aetzkali in Milligrammen ausgedrückt, welche ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht. 2. Die Köttstorfer'sche Zahl, d. i. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Aetzkali, welche von 1 Grm. Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird. 3. Die Hübl'sche Jodzahl, d. i. die in Procenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag. (J. 1884. 1167; 1887. 1199.)

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 489.

2) Sitzungsber. der Wiener Akad. Nov. 1886, Sonderabdr.; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 35.

Die folgende Tabelle enthält die Säurezahlen, Köttstorfer'schen- und Jodzahlen der wichtigsten technisch verwendeten Harze.

Harz	Säurezahl	Köttstorfer'sche Zahl	Jodzahl	
			mit Rückstand	ohne Rückstand
Colophonium (inländ.)	146,5	168,2	—	116,8
Sandarac	141,4	174,4	—	66,8
Benzoë	136,3	164,7	—	57,4
Storax	130,6	205,6	64,7	58,6
Copal v. Angola, weiss, geschmolzen	93,6	118,8	44,9	41,6
Gummigutt	81,2	—	70,9	70,0
Venetianischer Terpentin	70,1	102,6	—	145,3
Schellack braun	65,1	213,3	8,3	6,0
Schellack orange	60,0	211,6	—	0
Mastix	64,5	93,8	64,4	53,2
Dammar	33,0	47,1	63,6	64,1
Copal v. Angola, roth, geschmolzen	30,5	110,7	34,8	22,3
Elemi	22,3	25,1	—	85,1
Drachenblut	—	—	72,4	55,5
Copal von Angola, roth	—	148,0	—	—
Bernstein	—	145,0	—	—
Copal von Angola, weiss	—	132,2	—	—
Copal von Zanzibar	—	92,4	—	—
Bernstein, geschmolzen	0	38,2	4,8	3,3
Copal von Zanzibar, geschmolzen	0	36,8	12,6	7,6
Asphalt	0	8,1	22,2	3,5

Sind die Harze in Weingeist oder Terpentinöl gelöst, so destillirt man durch Einleiten von Wasserdampf das Lösungsmittel völlig ab. Das zurückbleibende Harz, in derselben Weise untersucht, zeigt fast immer eine niedrigere Säurezahl und Köttstorfer'sche Zahl, weil ein Theil der Säure ins Destillat übergegangen ist. Die Jodzahlen sind zuweilen höher. Zur Erkennung eines Harzes dient folgende Zusammenstellung (s. Tabelle S. 1155).

Zur Ermittlung der wichtigsten Harze behandelt man die Probe mit Chloroform; Schellack und Sandarac bleiben ungelöst und können durch Aether getrennt werden. Das Chloroformfiltrat wird eingedampft, der Rückstand in folgender Weise behandelt:

1. Aethylalkohol.
   a) Er löst sich vollständig: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, die Copale, Bernstein und Asphalt; möglich Colophonium, Terpentin, Elemi.
   b) Er löst sich nur zum Theile: Möglich alle hier genannten Harze.
   c) Er ist fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophonium, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale von Angola; möglich Copal von Zanzibar, Bernstein und Asphalt.
2. Aether.
   a) Vollständig löslich: Ausgeschlossen Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt; möglich Colophonium, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale von Angola.
   b) Theilweise löslich: Alle Harze können zugegen sein.

Das Harz ist in Alkohol	In Benzol					Harz
nahezu oder ganz unlöslich	fast unlöslich					Bernstein
	theilweise löslich	In Amylalkohol: theilweise löslich	In Schwefelkohlenstoff: unlöslich			Copal von Zanzibar
			In Schwefelkohlenstoff: theilweise löslich			Copal von Angola, roth
		In Amylalkohol: löslich				Copal von Angola, weiss
	löslich	die weitere Unterscheidung am besten durch die Jodzahlen				Copal von Zanzibar, geschmolzen
						Bernstein geschmolzen
theilweise löslich	theilweise löslich	In Amylalkohol: theilweise löslich	In Petroleumäther: unlöslich	In Aceton: fast unlöslich		Copal von Angola, roth, geschmolzen
				In Aceton: theilweise löslich		Storax
			In Petroleumäther: theilweise löslich	Farbe der Lösungen: gelb		Gummigutt
				Farbe der Lösungen: roth		Drachenblut
		In Amylalkohol: löslich				Copal von Angola, weiss, geschmolzen
	löslich	In Aether: theilweise löslich	In Methylalkohol: unlöslich			Asphalt
			In Methylalkohol: theilweise löslich			Dammar
		In Aether: löslich				Mastix
ganz löslich	fast unlöslich	In Aether: unlöslich				Schellack
		In Aether: löslich				Sandarac
	löslich	In Schwefelkohlenstoff: löslich	Das Harz ist: salbenartig			Elemi
			Das Harz ist: balsamartig			Venet. Terpentin
			Das Harz ist: fest			Colophonium
		In Schwefelkohlenstoff: unlöslich				Benzoëharz

3. Methylalkohol.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, die Copale, Bernstein, Asphalt.
   b) Theilweise löslich: Möglich alle Harze.
   c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, weisser Copal von Angola; möglich rother Angola- und Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.
4. Amylalkohol.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Mastix, Copale.
   b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.
5. Petroleumäther.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Mastix, Copale, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar.
   b) Theilweise löslich; Alle Harze möglich.
   c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix; möglich Copale, Bernstein, Asphalt.
6. Aceton.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Mastix, Copale, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi.
   b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.
   c) Unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale; möglich Bernstein, Asphalt.
7. Eisessig.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Dammar, Copal von Zanzibar, rother Angola-Copal, Bernstein, Asphalt; möglich Colophon, Terpentin, Elemi, Mastix, weisser Angola. (Die beiden letzten geben eine trübe Lösung.)
   b) Theilweise löslich: Alle Harze möglich.
   c) Fast unlöslich: Ausgeschlossen Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar, Mastix, Copale, Asphalt; möglich nur Bernstein.
8. Schwefelkohlenstoff.
   a) Ganz löslich: Ausgeschlossen Mastix; möglich alle übrigen Harze.
   b) Theilweise löslich: Nichts ausgeschlossen und speciell Mastix vorhanden.

Diese acht Lösungsversuche bleiben nur dann resultatlos, wenn alle genannten Flüssigkeiten nur eine theilweise Lösung des Gemenges bewirken. Aber auch in diesem Falle lässt sich doch stets die An- oder Abwesenheit von Mastix erkennen. Man extrahirt dann eine grössere Menge des von Schellack und Sandarac befreiten Gemenges mit Petroleumäther und filtrirt.

A. Das Filtrat enthält Colophon, Terpentin, Elemi, Dammar und einen Theil des Mastix. Man destillirt das Lösungsmittel ab und untersucht das Verhalten des Rückstandes gegen Amylalkohol.
   a) Er löst sich vollständig: Ausgeschlossen Dammar; möglich Colophon, Terpentin, Elemi (Mastix).
   b) Er löst sich nur zum Theile: Dammar vorhanden, eventuell neben Colophon, Terpentin, Elemi (Mastix).

Eine weitere Trennung dieser vier Harze gelingt nicht; man kann aber für das Gemisch die Zahlen bestimmen und daraus die Menge der Bestandtheile berechnen.

B. Der Rückstand enthält die Copale, Bernstein, Asphalt und einen Theil des Mastix. Man versucht seine Löslichkeit:

In Aethylalkohol.
a) Fast ganz löslich: Nur weisser Copal von Angola (Mastix).
b) Theilweise löslich: Alle Copale, Bernstein, Asphalt.
c) Fast unlöslich: Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.
In Aether.
a) Ganz löslich: Nur die Copale von Angola (Mastix).
b) Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.
In Methylalkohol.
a) Theilweise löslich: Weisser Copal von Angola, eventuell neben den vier übrigen.
b) Fast unlöslich: Rother Angola- und Zanzibar-Copal, Bernstein, Asphalt.
In Amylalkohol.
a) Ganz löslich: Copale.
b) Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.
In Eisessig:
a) Fast vollständig löslich: Nur weisser Copal von Angola.
b) Theilweise löslich: Alle fünf Harze möglich.
c) Unlöslich: Bei Abwesenheit von Mastix nur Bernstein.

Harzuntersuchung. R. Williams[1]), welcher vorstehende Arbeit anscheinend nicht kennt, bestimmte die Gesammtmenge des aufgenommenen Kalis durch halbstündiges Kochen der Probe mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses mit halbnormaler Salzsäure und Phenolphtaleïn. (Die Zahlen mit 10 multiplicirt, entsprechen somit den Köttstorfer'schen Zahlen.) Zur Bestimmung der Säure wurde mit starkem Alkohol gekocht und mit halbnormaler Kalilauge titrirt. Der Gewichtsverlust beim Trocknen wurde durch Erwärmen auf 100° bestimmt. Die Hübl'sche Jodzahl wurde in bekannter Weise gefunden:

	Ges. Kali-aufnahme	Kali zum Neutral. der freien Säure	Jod-aufnahme	Trocken-verlust
Bernstein	8,68	1,54	62,10	1,05
Anime, Zanzibar	7,36	1,82	135,25	0,48
Arab. Gummi	8,40	0,84	0,51	8,13
- -	5,67	0,28	0	11,32
- -	8,97	0,22	0	12,44
Asphalt, syrischer	2,37	0,89	54,08	2,24
Benzoë	14,84	9,80	76,45	4,66
Copal, Manilla	18,41	13,16	137,79	0,79
- Borneo	17,67	14,14	138,04	2,24
- Singap.	19,41	12,88	123,31	2,41
- ger. Sierre Leone	12,90	8,40	138,04	0,91
- roh - -	13,85	7,28	133,35	1,04
- roh Accra	13,16	4,62	121,66	1,48
- weiss Angola	13,30	5,74	129,66	0,57
- rein roth -	13,62	6,02	136,90	0,40
- unbek.	12,22	5,74	142,24	0,98

1) Chemic. News 58 S. 224.

	Ges. Kali-aufnahme	Kali zum Neutralis. der freien Säure	Jod-aufnahme	Trocken-verlust
Dammar, Batavia	3,64	2,24	117,67	0,33
- unbek.	3,11	2,66	142,24	0,85
- -	4,07	2,10	130,24	0,71
Drachenblut, unbek.	15,34	1,12	98,42	9,34
Elemi, unbek.	2,86	1,57	175,39	3,50
Mastix, unbek.	7,84	5,04	158,62	0,97
- -	7,91	5,60	159,00	1,46
Colophonium, raffin.	18,74	17,92	115,31	0,13
- -	19,57	17.78	114.80	0,14
- ordinär	17,64	16,94	112,01	0,32
- -	19.01	16,66	113,28	0,34
Sandarac, unbek.	15,54	15,40	—	1,88
- -	15,70	14,56	134,30	1,44
Senegal, unbek.	10,42	0,28	5,59	23,70
Schellack, mittel	20,83	6,30	24,62	1,06
- Garnet	21,26	5,60	28,70	0,72
- f. Orange	20,64	6,44	17,52	1,23
- gut IIa	21,07	4,76	20,40	0,88
- hell IIa	21,14	5,60	19,81	1,01
- gering IIa	19,41	5,74	19,05	1,41
Traganth, unbek.	11,05	0,14	0	16,86
- -	11,98	0,14	1,16	13,52

Darnach ist Senegalgummi leicht vom arabischen Gummi zu unterscheiden. Für Dammar und Elemi ist besonders die Köttstorfer'sche Zahl wichtig.

Zum Nachweise von Fichtenharz empfiehlt Th. Morawski[1]) die von Storch (S. 1138) für Harzöl angegebene Reaction.

Balsame, Harze und Gummiharze untersuchte E. Dieterich[2]) nach dem Verfahren von Kremel (J. 1886. 443) (s. Tabelle S. 1159).

Darnach unterscheidet sich Terpentin vom Styrax durch das Fehlen der Esterzahl; auch der Copaivbalsam ist frei von Ester, was bei Untersuchungen auf Verfälschungen beachtenswerth ist. Colophonium und Fichtenharz verhalten sich fast gleich; beide enthalten keine Ester. Da im Handel ein „gereinigtes" Gallipot existirt, welches nur $^2/_3$ vom Preise der Res. alba kostet und durch Versetzen geschmolzenen Colophons mit Natronlauge hergestellt ist, so wird durch die Laugebehandlung eine geringe Menge freier Säure vorhanden und damit eine Handhabe für die Beurtheilung geboten sein. Für die Gummiharze wurden wesentlich andere Werthe gefunden, als Kremel angibt, so dass hier noch weitere

1) Mittheil. der techn. Versuchsstat. in Wien 1888 S. 13; Zeitschrift f. angew. Chemie 1889 S. 36.

2) Helfenberger Annalen; herausgegeben von der Papier- und chemischen Fabrik Eugen Dieterich in Helfenberg. Dresden 1887.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
a) Balsame:			
Bals. Copaivae	86,8	0	0
„ Peru	30,8	223,6	254,4
„ Tolu	114,8	40,5	155,3
Styrax liq. dep.	84,0	173,0	257,0
Terebinth. commun.	114,0	0	0
„ veneta	77,0	0	0
b) Harze:			
Benzoë Sumatra	105,0	98,0	203,0
Colophon, gelb	168,1	0	0
„ roth	151,7	0	0
Elemi	26,3	103,6	129,0
Mastix	67,2	0	0
Res. Pini dep.	157,3	0	0
Sandaraca	123,2	0	0
c) Gummiharze:			
Ammoniacum	104,3	75,7	180,0
„	81,7	64,4	146,0
Asa foetida	11,2	110,6	121,8
Galbanum	20,7	103,5	124,2
Olibanum	45,4	71,6	117,0

Versuche erforderlich sind. Vorläufig muss die Aschenbestimmung und die Löslichkeit in Spiritus in erster Linie in Betracht gezogen werden.

Aus russischem Terpentin von Pinus silvestris schied W. Schkatelow[1]) durch Umkrystallisiren aus Alkohol etwa 30 Proc. einer bei 143° schmelzenden Säure aus, deren Analyse die Formel $C_{40}H_{58}O_5$ gab. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Eisessig, Aether und Kohlenwasserstoffen. Geschmolzen erstarrt sie zu einer glasartigen Masse und destillirt bei 360°, wobei im Destillat ein harziges Oel erhalten wird, das nicht mehr krystallisirt. Aus ihrer alkoholischen Lösung wird die Säure durch Wasser als ein bald krystallisirendes Oel gefällt. Das Drehungsvermögen der in Alkohol gelösten Säure ist

$$\alpha j = -73,59^\circ.$$

Bernsteinlack aus Bernstein oder Bernsteincolophonium unterscheidet sich nach W. Sonne[2]) durch das Vorhandensein von Bernsteinsäure.

Weingeistlacke untersuchte E. Hirschsohn[3]). Die vier Proben A, B, C, D waren gelblich und besassen einen deutlichen Geruch nach unreinem Methylalkohol. Für die nachfolgenden qualitativen Versuche wurde der Lack vorher mit der vierfachen Menge 95proc. Alkohol

1) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1888 S. 477.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 510.
3) Chem. Centralbl. 1888 Nr. 2.

verdünnt; Ammoniakflüssigkeit von der officinellen Stärke in dem drei- bis vierfachen Volum zu den verdünnten Lacken gefügt, gab mit allen Proben eine klare Mischung, wobei die gelbe Färbung sich bei A, C und D in eine mehr oder weniger intensiv kirschrothe, bei B in eine blutrothe umwandelte. Eine alkoholische Eisenchloridlösung von der Concentration 1 : 10 änderte die gelbe Farbe bei B in gelbbraun, bei A, C und D in grünlichschwarz. Bei allen Proben blieb die Mischung vollkommen klar. Alkoholische Bleiacetatlösung gab, in doppeltem Volum der Lacklösung zugefügt, bei allen Mustern einen rothviolettten Niederschlag mit Ausnahme von B, bei welchem der Niederschlag fleischfarbig wurde. Erwärmte man diese Mischungen bis zum Aufkochen, so war nur bei B eine Abnahme des Niederschlages bemerkbar. Die klare Mischung der Lacke mit dem wässerigen Ammoniak beweist, dass in den Lacken nur vorhanden sein können: Coniferenharz, Drachenblut von Pterocarpus, Gummilack, Sonoralack, Guajac, Gummigutt, Sandarac, Xanthorrhöaharze und einige Sorten Copal. Körnerlack und Copal können nicht vorhanden sein, da alkoholische Eisenchloridlösung keinen Niederschlag hervorruft. Die Färbung der Lacke durch Eisenchlorid in grünlichschwarz, und die kirschrothe und blutrothe Färbung der Mischung mit Ammoniak beweist das Vorhandensein von Gummilack. Noch beweisender als diese Färbungen ist das Verhalten gegen Bleiacetat, denn nur Gummilack gibt einen rothviolett gefärbten Niederschlag. Um weitere Aufschlüsse zu erlangen, destillirte Verf. grössere Mengen der Lacke auf dem Wasserbade. Das Destillat roch nach Methylalkohol und mischte sich ohne Trübung mit Wasser (Abwesenheit von Terpentin- und anderen ätherischen Oelen). Nach dem Versuch bestand das Destillat aus mit unreinem Methylalkohol denaturirtem Alkohol. Der Destillationsrückstand mit Petroleumäther behandelt, gab nur bei B an diesen etwas ab. Der Verdunstungsrückstand dieses Auszuges färbte sich mit concentrirter Schwefelsäure gelbbraun, löste sich leicht in Alkohol und gab in dieser Lösung mit alkoholischem Bleiacetat einen Niederschlag. Ebenso wurde der Verdunstungsrückstand von einer heissen Natriumcarbonatlösung und Ammoniak gelöst, und aus der Lösung durch Säure Harz in Flocken gefällt. Brachte man den Rückstand mit Chloralreagens in Berührung, so entstand eine blauviolette in intensives Blau übergehende Färbung. Alle diese Reactionen beweisen die Anwesenheit von Coniferenharz in B. Durch die Unlöslichkeit von A, C und D in Petroleumäther ist die Abwesenheit von Coniferenharz, Gummigutt, Guajac, Sandarac und Xanthorrhöaharz nachgewiesen. Durch Behandlung des Destillationsrückstandes mit Aether und Chloroform wurden gelbe Auszüge ohne Fluorescenz erhalten. Wäre Drachenblut oder Sandelholz vorhanden gewesen, so hätte der Auszug eine röthliche Farbe angenommen und hätte, bei Sandelholz, eine intensive Fluorescenz gezeigt. Aus den im Vorhergehenden angeführten Versuchen ergibt sich, dass die Lacke A, C und D nur aus einer Lösung von Gummilack in Spiritus, bei B aber ausserdem noch aus Colophonium bestanden. Zur Trennung des Colophoniums vom Schellack kann man die Thatsache

benutzen, dass ersteres fast vollständig von Petroleumäther gelöst wird, während vom Schellack fast nichts aufgenommen wird. (Vgl. S. 1155.)

Firnisse werden nach O. Schweissinger[1]) jetzt oft mit Harzöl verfälscht.

Leichtes Campheröl von Schimmel u. Cp. eignet sich nach R. Kayser[2]) zum Ersatz von Terpentinöl für Lacke, besonders auch zur Lösung alter Oelfarben.

Als Terpentinölersatz will S. Banner (Engl. Pat. 1885. Nr. 12 249) die bei der Destillation von Erdöl, Theeröl u. dgl. erhaltenen Fractionen von 0,730 bis 0,840 passend gemischt verwenden.

Die Bodenlackfarbe von A. Heller in Dresden (D. R. P. Nr. 41 509), welche angeblich nicht abgetreten wird, besteht aus 30 Proc. gepulvertem Glasstaub, welcher unter stetem Umrühren und Erhitzen allmählich mit 10 Proc. Natronwasserglas vermengt wird; diesem Brei werden nun 50 Proc. Spirituslackfarbe, d. i. eine mit Farbe versetzte spirituöse Schellacklösung, zugesetzt, und nachdem die Masse gut durchgerührt und gleichmässig vertheilt ist, wird dieselbe noch mit 5 Proc. 95proc. Spiritus verdünnt.

Zapon, ein aus Amerika eingeführter Lack, besteht nach G. Buchner[3]) aus einer Lösung von Celluloid in einem Gemisch von Amylacetat und Aceton.

K. R. Schnitger (D. R. P. Nr. 42 469) stellt zur Beschleunigung und Erleichterung der Technik der Oelmalerei härtbare Oelfarben her, indem er die Farbstoffe unter Zusatz von Schellack mit Carnaubawachs oder Palmwachs fein verreibt. Dieselben lassen sich nach dem Auftragen auf die Bildfläche durch kurzes Erwärmen auf 40 bis 80°, am besten mit Hülfe eines Reflectors, härten, so dass sie dann zur weiteren Uebermalung geeignet sind. Der neue Malgrund, hergestellt durch Ueberziehen der gebräuchlichen Unterlagen mit einer Mischung aus Wachs mit Fetten und Harzen, ist bei gewöhnlicher Temperatur für das Bindemittel der Oelfarben undurchlässig, saugt aber bei 40 bis 80° einen Theil desselben auf, so dass auch in diesem Falle durch kurzes Erwärmen der frisch bemalten Stelle ein schnelles Erhärten der Farbe erfolgt.

Springen der Oelfarben. Wenn man nach J. L. Schudt[4]) Bilder überhaupt lasiren und übermalen will, dabei aber gezwungen ist, rasch zu arbeiten, so glaubt er auf Grund seiner praktischen Erfahrungen Folgendes anrathen zu können. Der zu bemalende Grund, sei es Leinewand, oder welcher Stoff immer, muss gut ausgetrocknet sein. Zur Untermalung sind möglichst dick in Oel angeriebene Farben zu verwenden und mit Terpentin, oder einem anderen flüchtigen Oel, wenn nöthig, zu verdünnen. Bei Farben, welche schwer trocknen, kann etwas guter Siccativ, mässig angewandt, nichts schaden.

1) Pharm. Centralh. 1888 S. 77.
2) Bayer. Gewerbebl. 1888 S. 212.
3) Bayer. Gewerbebl. 1888 S. 679.
4) Techn. Mitth. f. Malerei 1888 S. 100.

Nach D. Kohn[1]) ist die Fläche, welche das Bild aufnimmt, Schuld am Springen der Oelbilder.

Um das Springen der Oelfarben zu verhindern, ist nach W. Greve[2]) erforderlich:

1. auf einen trockenen Untergrund zu malen,
2. die Farbe von unten mager und nach oben stets fetter und elastischer zu halten,
3. erst nach gehöriger Austrocknung des Bildes zum Ueberziehen desselben einen möglichst elastischen Firniss zu wählen, und endlich
4. das Bild gegen Feuchtigkeit und zu grosse Wärme, namentlich aber gegen direkte Sonnenstrahlen zu schützen.

Normalfarben für Oelbilder empfiehlt A. Keim[3]).

Zur Reinigung alter Oelbilder verwendet M. v. Pettenkofer[4]) Copaivabalsam mit Ammoniakflüssigkeit verseift.

M. P. E. Gérard (D. R. P. Nr. 40 373) empfiehlt bei der Herstellung von Fäden, Platten, geformten Gegenständen und Firniss die Anwendung eines Grundstoffes, welcher dargestellt ist durch Auflösen von Gelatine einerseits und Trinitrocellulose andererseits in Eisessig und Mischen dieser Lösungen mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium, Glycerin, Kleber, Honig, Fetten oder Gummilack.

Gutdeckender Oelanstrich wird nach A. Steffen (D. R. P. Nr. 43 855) dadurch erhalten, dass zuerst ein Grund aus mit Wasser angerührtem, fein pulverisirtem calcinirten Gyps und Leim aufgetragen wird, der nach gehörigem Trocknen mit Oel angestrichen wird, worauf ein letzter Oelfarbenanstrich gebracht wird.

Die chemische Untersuchung von Schuhwichse beschreibt ausführlich V. Hölbling[5]).

Kautschuk, Guttapercha, Celluloid.

Technische Kautschukwaaren sollen nach R. Kissling[6]) nicht mehr als 50 Proc. Asche enthalten; er fand in verschiedenen Proben bis 72 Proc. Asche.

Das Ueberziehen der Innenseite von Hohlkörpern mit Hartgummi beschreibt M. Dittenhöfer (D. R. P. Nr. 44 787).

Der Kautschukersatz von J. A. Titzel (Amer. P. Nr. 391 927) besteht aus Asphalt, Kautschukabfällen, Leinöl, Schwefel und Terpentinöl.

Kautschukblätter will W. Fayaud (Engl. P. 1886. Nr. 16 775) mit Schwefel bestäuben, in Wasser tauchen und nun der Wirkung gespannter Dämpfe aussetzen.

1) Techn. Mitth. f. Malerei 1888 S. 42.
2) Techn. Mitth. f. Malerei 1888 S. 55.
3) Techn. Mitth. f. Malerei 1888 S. 85.
4) Techn. Mitth. f. Malerei 1888 S. 2.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 12.
6) Chem. Industrie 1888 S. 217.

Kautschuk will R. J. Henderson (Engl. P. 1887 Nr. 10457 und 10458) mit Asbest, Knochenmehl, Ceresin, Schwefel u. dergl. mischen.

Kautschukschwamm wird hergestellt, indem Paragummi mit Schwefel, Alaun, wolframsaurem Natrium, Borax, Kampher, Russ und entweder kohlensaurem Ammoniak (für leichten Schwamm) oder Salmiak zusammengeknetet wird.

Zur Herstellung elastischer Behälter gibt man nach O. Neesen (D. R. P. Nr. 43457) Gestellen aus Drahtgeflecht die Gestalt einer Schüssel, Schale, Kanne, eines Topfes u. s. w. und taucht sie darauf in eine warme dickflüssige Mischung von 60 Th. Guttapercha, 25 Th. Colophonium, 8 Th. Collodium, 5 Th. Chlorwasser, 2 Th. Weingeist und Oelruss oder Braunstein, welche wegen ihrer Dickflüssigkeit in den Maschen des Drahtgeflechts hängen bleibt und nach dem Erstarren innen wie aussen einen zusammenhängenden vollen Ueberzug des Gefässes bildet.

Zur Herstellung von farbig gestreiftem Xylonit werden nach The British Xylonite Comp. (D. R. P. Nr. 43002) Blätter aus Xylonit, Celluloid oder Pyroxylin in den entsprechenden Farben über einander geschichtet und durch Druck zu einem massiven Klotz oder Block zusammengepresst, welcher dann rechtwinklig zu den Lagen in Blätter geschnitten wird.

Die Entzündbarkeit des Celluloïds wird nach Ch. Stocker (D. R. P. Nr. 45024) durch den Zusatz von Zinnchlorür beim Vermischen der Celluloïdmasse aufgehoben oder herabgesetzt. Man vermischt 100 Th. nitrirte Baumwolle oder nitrirtes Papier mit 40 Th. Kampher und 70 Th. Zinnchlorür, befeuchtet das Gemisch mit 100 Th. Alkohol und knetet es nach 12stündigem Stehen so lange unter auf 60° erhitzten Walzen, bis die Masse vollständig homogen ist. Diese Masse brennt angeblich nur, wenn sie unmittelbar über eine Flamme gebracht wird, und erlischt sofort, ohne nachzuglimmen, sobald sie wieder von der Flamme entfernt wird.

Um das Ausfliessen der Farben beim Bedrucken von Celluloïd zu verhüten, werden nach Angabe der Rheinischen Gummi- und Celluloïdfabrik (D. R. P. Nr. 45131) die Farbstoffe in Essigäther, Essigsäure oder Essigessenz gelöst, welche die Oberfläche des Celluloïds sehr stark angreifen und daher sofort in dieselbe eindringen und eintrocknen. Bei einzelnen Sorten Celluloïd, bei welchen dieses Mittel gegen das Auslaufen der Farben nicht ausreicht, befeuchtet man statt dessen die Oberfläche des Celluloïds mit Terpentinöl oder geschmolzenem Terpentinwachs.

Bei der Herstellung von Umdrucken auf Celluloïd befeuchtet F. Meyer (D. R. P. Nr. 44129) vor dem Drucken dasselbe mit einem Mittel, wie Alkohol, Aether o. dergl., welches sowohl die Oberfläche des Celluloïds als auch die aufzudruckende Farbe theilweise auf-

löst. Hierdurch durchdringen Celluloïd und Farbe einander so innig, dass das aufgedruckte Muster waschecht ist.

Als Lösungsmittel für Pyroxylin empfiehlt O. P. Amend (Amer. P. Nr. 371 021) ein Gemisch von Amylchlorid, Acetat und Chloracetat.

Zur Herstellung von Collodium empfiehlt Chevreau[1]) auf die Nitrocellulose zuerst den reinen Aether zu giessen, und nach vollständiger Durchfeuchtung auch den Weingeist.

Färben von Hornknöpfen. Nach P. Jander und A. Weinstein (D. R. P. Nr. 43 476) wird den Theerfarbstoffen, durch welche die Musterung auf den bereits mit einer Untergrundfarbe versehenen Knöpfen erzeugt werden soll, concentrirte Salzsäure und zweckmässig auch etwas Glycerin zugesetzt, um zu bewirken, dass die Musterfarbe in die Hornmasse eindringt und die Grundfarbe verdrängt, so dass die neu aufgetragene Farbe scharf und deutlich hervortritt, sowie um das Auslaufen der Farbe zu verhindern.

Gerberei und Leim.

Zum Auslaugen von Gerbmitteln empfiehlt R. Koch[2]) eine 200 Kubikcentim. fassende Flasche; durch die eine Bohrung des Kautschukstopfens geht eine 1 Centim. unterhalb des Stopfens abschneidende, zweimal rechtwinklig gebogene Röhre, welche mit einer, etwa 1,5 Meter langen Glasröhre verbunden ist, die ihrerseits mit einer, mit destillirtem Wasser gefüllten Glasflasche in Verbindung steht. Durch die zweite Durchbohrung geht eine bis auf den Boden reichende und mit Gaze überbundene Trichterröhre. Auf den Boden der Glasbüchse kommt eine 2 Centim. hohe Seesandschicht, in welche die Trichterröhre beim Schliessen der Büchse ganz hinein gedrückt wird. Damit der Stopfen nicht herausgedrückt wird, befestigt man ihn wie die Abbild. (Fig. 228) zeigt. Zur Ausführung eines Versuches gibt man das Gerbmittel in die Büchse, füllt mit Wasser auf, verschliesst, taucht sie bis an den Hals in das Wasserbad, schliesst den Schraubenquetschhahn und stellt die Verbindung mit der zur Druckflasche führenden Glasröhre her, so dass nun die Flüssigkeit unter Druck steht. Das gewichtsanalytische Verfahren der Gerbstoffbestimmung (J. 1887. 1216) soll nicht besser sein, als das Löwenthal'sche.

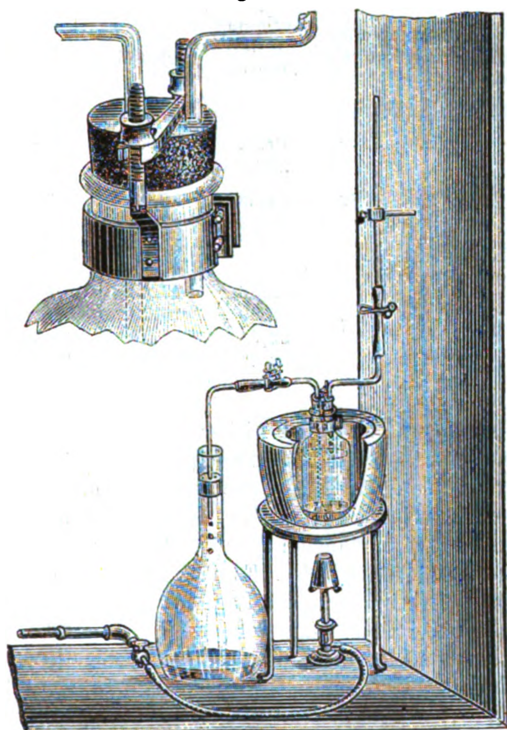
Zur Ausführung der Eitner'schen gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung verwendet L. Schreiner[3]) ein kegelförmiges Filter, welches 6 Grm. Hautpulver aufnimmt.

Bei Gerbstoffbestimmungen können nach v. Schröder[4])

1) Journ. de pharm. 15 S. 556.
2) Dingl. 267 S. 513; 268 S. 329.
3) Ledermarkt 1888; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *717.
4) Dingl. 269 S. 82.

durch Ausscheidung schwerlöslichen Gerbstoffes und Gerbstoffaufnahme des Filtrirpapieres Verluste entstehen.

Fig. 228.



Bei der gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung ist nach F. Simand[1]) die Concentration keineswegs besonders ängstlich innezuhalten, wie folgende Versuche mit Cayotarinde zeigen:

Cayotarinde.

Extrahirte Menge auf 1 Liter	Gesammt-Extract	Davon		von letzteren sind		Anmerkung
		Asche	Organische Stoffe	Gerbende Substanzen	Nichtgerbstoffe	
Grm.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Zu den 3 Versuchen wurde die Hälfte (15 Grm.) und das Doppelte (60 Grm.) der gewöhnlich zur Analyse verwendeten Gerbematerialmenge (30 Grm.) genommen.
15	36,80	1,67	35,13	20,16	15,07	
30	37,33	1,40	35,93	20,60	15,33	
60	35,93	1,13	34,80	19,87	14,93	

1) Der Gerber 1888 Nr. 325; Sonderabdr.

Wie sich die Verhältnisse bei Extracten gestalten, zeigt folgende Zusammenstellung:

Name des Extractes	Abgewogene Menge auf 1 Liter	Wassergehalt	Aschengehalt	Gerbende Substanzen	Nichtgerbstoffe	Unlösliche Stoffe	Anmerkung
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	
Fichtenrinden-Extract	10,090			23,89	28,24	5,49	10 Grm. bez. 15 Grm. auf 1 Liter entsprechen der bei der Löwenthal'schen Methode verwendeten Concentration; 20 Grm. bez. 30 Grm. auf 1 Liter werden bei diesem Verfahren aufgelöst.
	20,032	40,76	1,62	23,63	28,29	5,70	
	39,978			23,55	28,28	5,79	
Eichenholz-Extract	15,050			22,86	16,68	0,82	
	30,050	58,77	0,87	22,89	16,70	0,77	
	59,965			22,6	16,68	1,00	
	120,00			22,80	16,47	1,09	

Eine Ausscheidung schwer löslicher Stoffe findet also innerhalb der angewendeten Versuchsgrenzen, also auch bei der Concentration, wie sie die Löwenthal'sche Methode vorschreibt, immer statt. Sollte diese vermieden werden, so müsste noch auf weit schwächere Lösungen heruntergegangen werden, mit denen aber ein Arbeiten nach der einen oder anderen Methode unmöglich wäre. Es hat dies aber auch deshalb keinen Zweck, weil der Gerber nie in der Lage ist, mit so schwachen Brühen zu arbeiten, der dabei in Lösung gehende Gerbstoff für ihn ebenso gut wie gar nicht vorhanden ist. Innerhalb der hier angegebenen Concentrationen, und darunter sind auch jene inbegriffen, die gewöhnlich in der Gerberei gebraucht werden, bleibt die Menge der unlöslichen Stoffe und mit diesen die gerbenden Substanzen unverändert dieselbe, so dass hierin eine Fehlerquelle unseres Verfahrens nicht gefunden werden kann.

Die Säurebestimmung in Gerbbrühen nach Simand und Kohnstein verwirft R. Koch[1]) als ungenau; Simand[2]) vertheidigt dieselbe.

Die Bestimmung des Tannins nach dem Verfahren von Ch. Collin und L. Benoist[3]) gründet sich auf die Fällbarkeit des Leims durch Tannin. Die vollständige Ausfällung soll von der Zusammensetzung der Leimlösung, von der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wird und endlich von dem Kalkgehalt derselben abhängen. Zum Erkennen der Endreaction benutzten Collin und Benoist die Fähigkeit des Leims, gewisse Anilinfarben beim Fällen vollständig mit niederzuschlagen. — 5 Grm. reines und trockenes Tannin werden in

1) Dingl. 267 S. 459; 269 S. 168.
2) Gerber 1888 S. 39.
3) Monit. scient. 1888 S. 364; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 215.

destillirtem Wasser gelöst, die Lösung wird darauf mit 0,5 Kubikcentim. einer 10proc. Quecksilberjodidjodkaliumlösung versetzt und zum Liter aufgefüllt. Andererseits werden 5 Grm. Gelatine in 1 Liter destillirtem Wasser gelöst, die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und durch Zusatz einer entsprechenden Menge Eiweiss geklärt, dann mit 0,5 Kubikcentim. der bereits erwähnten Quecksilberlösung versetzt und durch einige Tropfen Natriumhydratlösung schwach alkalisch gemacht. Zur Herstellung der Kalkacetatlösung werden 50 Grm. des reinen und getrockneten essigsauren Kalkes in 1 Liter destillirtem Wasser gelöst, filtrirt und mit einigen Tropfen der Quecksilberjodidlösung versetzt. 3 Anilinfarbenlösungen sind bereit zu halten: 1. eine 1proc. Methylblaulösung, 2. 4proc. Lösung von Nicholsonsblau BB und 3. 1proc. Schwarzblau NBI-Lösung. Das Methylblau wird bei nicht gefärbten Tanninlösungen verwandt, während die beiden andern bei gefärbten Lösungen und Auszügen Anwendung finden.

Zur Gerbstoffbestimmung nach Löwenthal's Verfahren kann nach Versuchen von F. Gantler[1]) Hautpulver nicht durch essigsaures Eisenoxyd ersetzt werden (vgl. J. 1886).

Gallussäure mit 1 Mol. Krystallwasser gibt nach C. Böttinger[2]) bei der Acetylirung Triacetylgallussäure. Selbst das reinste käufliche Tannin ist keine einheitliche Verbindung, sondern enthält immer kleine Mengen eines echten Gerbstoffes.

Die Enthaarung von Häuten will J. Megers (Engl. Pat. 1888 Nr. 9902 und 10 138) durch Einleiten eines Stromes gasförmiger „Kohlensäure“ oder „Carbolsäure“ in das Wasser erreichen, worin sich die zu enthaarenden Stoffe befinden.

Zum Gerben der Häute wollen J. W. Abom und J. Landin (D. R. P. Nr. 40 884) durch die Gerbflüssigkeit Wechselströme leiten.

Nach Worms u. Balé (D. R. P. Nr. 41 516) werden die Häute zusammen mit der Gerbbrühe in einem rotirenden Behälter der Einwirkung des elektrischen Stromes eine bestimmte Zeit hindurch ausgesetzt.

W. Eitner[3]) tritt dieser elektrischen Gerbung scharf entgegen.

J. Townsend (D. R. P. Nr. 42 526) legt die Häute zuerst zur Entfernung der Haare in eine etwa 10proc. Lösung von Natrium- oder Kaliumaluminat und behandelt sie weiter zur Neutralisation des in ihnen zurückgebliebenen Alkalis und gleichzeitig zur Conservirung mit einer 2 bis 4proc. Borsäurelösung. Letztere Behandlung kann auch bei Häuten stattfinden, welche mit Kalk enthaart sind.

Nach A. Tissot (D. R. P. Nr. 42 216) leitet man die Lohbrühe aus zwei Bottichen in das Gerbgefäss dadurch selbstthätig wechselnd ein,

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 680.
2) Liebig's Annal. 244 S. 227; 246 S. 124.
3) Gerber 1888 S. 173.

dass die Bottiche unter Umsteuerung mittels einer hydraulischen Waage abwechselnd luftleer gemacht werden und dann durch Ansaugen die Gerbflüssigkeit aufnehmen. Der erzielte lebhafte Kreislauf der letzteren bezweckt eine Verminderung der Handarbeit und einen sparsamen Verbrauch an Gerbstoff.

Zum Gerben werden nach J. Townsend (Engl. P. 1886 Nr. 10 987) die Häute mit Natriumaluminat eingeweicht, enthaart, in Borsäure getaucht und gegerbt.

Nach Fr. Fischer (D. R. P. Nr. 42 214) werden die Felle nach dem Einweichen in Wasser noch ungefähr 10 Tage in einer sehr verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali eingeweicht. Dieses bewahrt die Haut während des fortschreitenden Waschens der Haarwurzeln, welches dieselben zum Gerben benöthigen, vor Fäulniss, gestattet so eine gleichmässige Gerbung der Felle sammt den Haarwurzeln und bewirkt infolge dessen, dass die Haare im gegerbten Leder fest haften.

Antiseptik in der Gerberei. W. Eitner[1]) empfiehlt die Verwendung antiseptischer Stoffe in der Gerberei.

Nach neueren Versuchen von B. Collin und Benoist[2]) ist die bisher für die Gerbung als unerlässlich gehaltene Gährung nicht nur unnütz, sondern schädlich, denn sie schwächt das Tanninbad und verursacht einen Verlust an Gelatine. Die Haut kann normal schwellen in neutralem Bade, wenn der Kalk, sei es auf mechanischem Wege, sei es mittels einer geeigneten Mineralsäure (wenn man Zeit und Arbeit sparen will) ausgeschieden ist. Die Säuren, welche sich auf Kosten des Tannins und der Gelatine bilden, sind also nutzlos. In der heutigen Industrie bewirkt die Säure der Brühen das Entkalken, eine Säure, welche von der Gährung des Tannins herrührt, welches sich in Milchsäure und Buttersäure verwandelt. Daher Schwellung durch die Berührung mit sauren Brühen und künstliche Ausdehnung der Zellen durch die Gährung, bald gefolgt von nicht wieder auszugleichender Schwächung. Das Tannin kann vollständig und schneller verwendet werden, wenn die Entstehung von Gallussäure vermieden wird, welche, weit davon entfernt, gerbende Eigenschaften zu besitzen, sich mehr oder weniger der Verbindung des Tannins und der Gelatine entgegensetzt.

Zur Entkalkung der Häute sollen dieselben nach E. P. Nesbit (Amer. P. Nr. 359 360) mit kohlensäurehaltigem Wasser behandelt werden.

Die Verwendung von Eichenholzextract empfiehlt W. Eitner[3]).

Die Beschwerung von Leder bespricht B. Eitner[4]). 100 Kilogrm. trockne Haut entsprechen 70 Kilogrm. rein gemachter trockener Blösse. Aus diesen 70 Kilogrm. Blösse erhalten manche Gerber bloss

1) Gerber 1888 S. 232 u. 279.
2) Gerber 1888 S. 267.
3) Gerber 1888 S. 256.
4) Gerber 1888 S. 3.

88 bis 90 Kilogrm. Leder (z. B. böhmische Fichtenterzen) satte Eichengerbung liefert 110 bis 115 Kilogrm., amerikanische übersatte Hemlockgerbung oder englische Gerbung erzielt 160 bis 165 Kilogrm. Rendement, welch letztere man durch Nachhülfe mit künstlicher Beschwerung bequem auf 175 Kilogrm. bringen kann. Im letzteren Fall erhält man demnach aus 100 Kilogrm. trockener Haut die doppelte Menge Leder, als in dem ersten; dieses könnte das Gerbungsminimum, das Eichenleder die Sattgerbung, das Hemlockleder die Ueberfüllung mit Gerbstoff, endlich das letzte Beispiel die Maximalaufnahme der Blösse an Gerb- und anderen Stoffen darstellen. Als Beschwerungsmittel dient Wasser, Zellgewebssubstanz, welche namentlich am Hemlockleder vorkommen, Anstrich von Schwerspath am italienischen Leder, besonders aber Stärkezucker (vgl. J. 1885. 1172), Bittersalz, Chlorbaryum. Alte Praktiker in der Lederbeschwerung haben gefunden, dass eine Mischung von Glykose und Bittersalz zu gleichen Theilen das beste Mittel für die Appretur des Leders unter gleichzeitiger Beschwerung abgeben. Sie lösen 1 Th. des Salzes in 2 Th. heissem Wasser, fügen 1 Th. Glykose hinzu und streichen die Leder damit an, lassen, die Häute Narbe auf Narbe gelegt, das Mittel in 12 bis 24 Stunden einziehen und wiederholen zuweilen das Anstreichen und Einziehenlassen noch ein-, ja sogar zweimal. Ein Austrocknen bei höherer Temperatur ist auch hier angezeigt. Es werden auf angegebenem Weg Beschwerungen von 15 bis 25 Proc. Gehalt an fremden Stoffen ausgeführt, wobei dem Leder bei gleichzeitiger Anwendung von Appretur durch Stossen und Walzen ein sehr hübsches äusseres Ansehen gegeben wird. Diese Verfälschungen sind durch Ausziehen mit Wasser nachzuweisen. — Seltener wird nach Tränkung mit Chlorbaryum noch Glaubersalz angewendet und so Schwerspath im Leder niedergeschlagen. Leder darf höchstens 3 Proc. Asche enthalten.

Leder mit 5 Proc. Chlorbaryum beschwert beobachtete R. Kayser[1]). Bei anderen Ledersorten war die Fleischseite mit soviel Thonappretur versehen, dass der Aschengehalt bis 3 Proc. betrug.

Der Ausschlag narbengeschwärzter Leder besteht nach W. Eitner[2]) aus Stearin.

Die Rossledorfabrikation der Neuzeit bespricht S. Käs[3]).

Zum Trocknen von Leder wird nach J. W. Vaughan (D. R. P. Nr. 45 534) die Haut auf einem Drahtgeflecht befestigt.

Eine Vorrichtung zum Glätten und Geschmeidigmachen von weissgarem Leder beschreibt F. Slotosch (*D. R. P. Nr. 44 373).

Als Lederanstrich empfiehlt H. Buczkowski (D. R. P. Nr. 40 249 und 42 296) mit Caraghenabkochung versetze Gerbstofflösungen.

1) Bayer. Gewerbeztg. 1888 S. 91.
2) Gerber 1888 S. 270.
3) Gerber 1888 S. 209.

Zur Herstellung schwarzer Lederfarbe löst man nach Ch. Collin und L. Errani (D. R. P. Nr. 40682) schwarze Anilinfarben (Nigrosine, Induline) in Anilin, Toluidin oder Xylidin unter Zusatz von Theer, Pech oder Harzen auf. Beispielsweise löst man 70 Grm. Theer oder Pech in 1 Kilogrm. Anilin in der Wärme auf und setzt 220 Grm. Nigrosin hinzu. Die Farbe wird mit einer Bürste aufgetragen; sie dringt tief in das Leder ein, ohne ihm seine Weichheit und Geschmeidigkeit zu nehmen. Gegenüber der üblichen Eisenschwärze besitzt die Farbe u. a. den Vorzug, nicht das Schimmeln zu begünstigen und wegen ihres Gehaltes an Anilin auch in gefettetes Leder leicht einzudringen.

Die Treibriemenschutzmasse von H. Sachs (D. R. P. Nr. 40385) besteht aus einer Mischung von fein zermahlenen Seidenabfällen, fein zerriebenen Asbestfasern und fein gepulvertem Zinkweiss, welche in eine Harzseifenlösung eingerührt, durch Zusatz von Alaunlösung mit einer weissen unlöslichen Thonerde-Seifenschicht umgeben und mit Guttaperchalösung verdünnt werden.

Mineralgerbverfahren. Nach E. Gerson (Engl. P. 1888 Nr. 8369) werden die enthaarten Häute 3 Tage lang in ein Bad gebracht, aus 100 Kilogrm. Kochsalz, 200 Kilogrm. Alaun und 300 Kilogrm. Kaliumbichromat. Zu der Lösung werden nach dem Erkalten 50 Kilogrm. Essigsäure gesetzt und dann etwa 3500 Kilogrm. Wasser. Dieses Bad genügt für etwa 100 Ochsenhäute. Der Farbstoff Bismarckbraun kann einen Theil des Bichromates ersetzen. Nach gutem Auswaschen kommen die Häute in ein Bad aus 150 Kilogrm. Kleie, 150 Kilogrm. Malz und 3 Kubikmeter Wasser, worin sie $^1/_2$ Tag verbleiben, um dann in gewöhnlicher Weise zugerichtet zu werden.

Altrömisches Leder, welches bei Mainz gefunden wurde, ist nach F. Knapp[1]) ursprünglich lohgar gewesen, in dem torfigen Boden ist aber der Gerbstoff durch Humusstoffe ersetzt.

Reiner Knochenleim, welcher in durchsichtigen Tafeln in Kunsthandlungen für Zwecke der Kupferstecher, Photographen und Kunstdrucker zu kaufen ist, wurde von E. Hartig[2]) auf seine Festigkeit geprüft; einmal bei 15° und 50 Proc. Luftfeuchtigkeit, $2^1/_2$ Jahr später bei 23° und 59 Proc. Luftfeuchtigkeit. Die absolute Festigkeit für 1 Quadratmillim. betrug 5,63 und 6,61 Kilogrm., der Elasticitätscoëfficient für 1 Quadratmillim. 285 und 528 Kilogrm.

Th. P. Milligan (D. R. P. Nr. 44789) empfiehlt die Herstellung von Leimgrundstoff aus thierischen Abfällen in der Weise, dass letztere zuerst nach üblicher Reinigung in einem Heisswasser- oder Dampfbade durch plötzliches Zusammenziehen der Gewebe einen grossen Theil ihrer flüssigen Bestandtheile verlieren, alsdann bei einer Temperatur getrocknet werden, welche die in den Abfällen enthaltenen Talg- und Fettbestandtheile zum Schmelzen bringt, die durch Eintauchen der trockenen Abfälle

1) Dingl. 267 S. 181.
2) Civilingen. 1887 S. 655.

in ein heisses Alkalibad entfernt werden, worauf durch die Wirkung eines Alaunbades eine Neutralisirung des Alkalis und eine Erhärtung der Abfälle herbeigeführt wird, die nach Trocknung direkt zum Leimkochen verwendbar sind.

Dünger, Abfälle.

Die Stickstoffbestimmung in Bodenproben beschreibt Th. Schlösing[1]).

Die Bestimmung des Ammoniaks im Boden nach dem azotometrischen Verfahren von Knop ist nach Versuchen von Baumann[2]) völlig unbrauchbar. Nur die Austreibung des Ammoniaks durch gebrannte Magnesia in der Siedehitze gibt brauchbare Zahlen.

Zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl empfiehlt O. Schönherr[3]) folgende Abänderung. Als Zersetzungsgefässe werden Kölbchen aus Kaliglas mit rundem Boden, 20 Centim. langem und 2 Centim. weitem Halse benutzt. Dieselben fassen bis zu einer Marke am Halse genau 150 Kubikcentim. Da die gebräuchlichen Düngergemische mit 1 bis 9 Proc. Stickstoff neben Ammoniakstickstoff nie mehr als 1 bis 2 Proc. organischen Stickstoff enthalten, genügen zur Zersetzung für 3 Grm. Probe 15 Kubikcentim. einer Schwefelsäure, welche durch Mischen von 2 Th. gewöhnlicher mit 1 Th. rauchender Schwefelsäure erhalten wird. Beim Arbeiten mit dieser Säure halten die Zersetzungskölbchen sehr lange, oft über 20 Bestimmungen. Für Blutmehl, Hornmehl und ähnliche Stickstoffdünger verwendet man 2 Grm. Substanz und 20 Kubikcentim. einer Schwefelsäure, die 100 Grm. Phosphorsäureanhydrid im Liter enthält. Das Erhitzen wird bis zur Farblosigkeit fortgesetzt und mit Kaliumpermanganat oxydirt. Nach dem Erkalten ist die stark saure Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen und annähernd zu neutralisiren, doch braucht man dabei nicht zu ängstlich zu sein, da eine geringe Menge freier Säure nichts schadet. Bei Einhaltung der oben genannten Mengen geschieht das Abstumpfen durch vorsichtiges Zusetzen von 40 Kubikcentim. einer Natronlauge, die 280 Grm. Natronhydrat im Liter enthält. Man füllt das Kölbchen hierauf bis zur Marke auf und zersetzt 20 Kubikcentim. im Azotometer wie üblich mit 50 Kubikcentim. unterbromigsaurem Natron. War ungenügend neutralisirt, so färbt sich die Bromlauge vorübergehend roth von ausgeschiedenem Brom. Ein solcher Versuch ist selbstverständlich zu verwerfen. Ein Umfüllen der Flüssigkeit, wie es beim Destilliren nöthig wird, umgeht man so ganz. Die absorbirt bleibende Menge Stickstoff ist auf 70 Kubikcentim. Flüssigkeitsmenge umzurechnen. Nach Bedarf kann sofort mit zweiten 20 Kubikcentim. eine Controle ausgeführt werden.

---

1) Compt. rend. 107 S. 296; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. *497.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1887 S. 1 u. 302.
3) Chemikerztg. 1888 S. 217.

Zur Bestimmung des Stickstoffes in Düngemitteln macht A. Devarda[1]) Bemerkungen.

Bei Bestimmung des Kalkgehaltes der Ackererden kommt nach P. de Mondésir[2]) weniger die Gesammtmenge des kohlensauren Kalkes, als die Vertheilung desselben im Boden in Frage. Er empfiehlt daher die durch Zusatz von Weinsäure entwickelte Kohlensäure zu messen.

Berthelot und André[3]) bestimmten das im Boden befindliche Kali, indem sie Wasser, kohlensäurehaltiges Wasser, schwache und starke Säuren kalt oder erwärmt als Lösungsmittel benutzten. Sie halten es bei Bodenanalysen für nothwendig das Kali mit Salzsäure auszuziehen, nachdem die Kieselsäure unlöslich gemacht ist, oder aber das Gesammtkali zu bestimmen. Bei Humusproben gelingt es nicht, das Kali vollkommen mit Salzsäure zu lösen, selbst wenn die Kieselsäure abgeschieden ist.

Schwefelbestimmung. Bei Untersuchung von Dünger, Bodenproben oder Pflanzen erhitzten Berthelot u. André[4]) die Proben bei Rothglut im Sauerstoffstrom und leiten die Gase über wasserfreies Natrium- oder Kaliumcarbonat.

Bodenuntersuchung. Nach Versuchen von B. Osborne[5]) gibt das Verfahren von Schöne genaue Resultate bei sandigem Boden, welcher wenig Thon und Stücke unter 0,01 Millim. enthält, wohingegen bei fettem Boden mit viel Humus und Thon die einzelnen Zahlen um 8 bis 15 Proc. von der Wahrheit abweichen.

Zur Untersuchung von Fleischdüngemehl empfiehlt J. König[6]) folgendes Verfahren: 15 Grm. des thunlichst fein gepulverten und sorgfältig gemischten Fleischdüngemehles werden mit 150 Kubikcentim. des Schwefelsäuregemisches (3 Vol. conc. und 2 Vol. rauchende Schwefelsäure) in Porzellanschalen so lange unter Umrühren mit dem Glasstabe auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich alles zu einem flüssigen Brei gelöst hat; darauf giesst man die Lösung in ein 200-Kubikcentim.-Kölbchen, verwendet etwa 50 Kubikcentim. der Schwefelsäure zum Nachspülen der Schale und füllt auf 200 Kubikcentim. auf. Nach hinreichendem Umschütteln und Mischen werden von der Lösung 20 Kubikcentim., entsprechend 1,5 Grm. Substanz, abgemessen und in einen Kolben zur weiteren vorschriftsmässigen Zerstörung der organischen Substanz gegeben; die Pipette wird hierbei einmal mit etwas ursprünglicher Schwefelsäure nachgespült. Auf diese Weise erhält man vollständig übereinstimmende Resultate, und weil man von der Untersuchungssubstanz viel, nämlich 15 Grm. verwendet hat, auch sichere Durchschnittsresultate.

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1888 S. 609.
2) Compt. rend. 104 S. 1144.
3) Compt. rend. 105 S. 833 u. 911.
4) Compt. rend. 105 S. 1217.
5) Journ. Anal. Chem. 1888 S. 254; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 686.
6) Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 630.

Zur Herstellung eines stickstoffhaltigen Düngemittels werden nach Ch. Rohkrämer u. Sohn (D.R.P.Nr.40360) thierische Abfälle aller Art, als Fleisch, Blut, Knochen, Knorpel, Horn, Hufe, Haut, Leder, Gallerte u. s. w. unter Zusatz von etwa 50 Proc. Schwefelsäure erhitzt. Zur Beschleunigung der Zersetzung wird nach geraumer Zeit Chilisalpeter zugesetzt. (Kann doch wohl unmöglich vortheilhaft sein.)

Kunstdünger. Die Klärung von Stickstoff und Phosphorsäure haltigen Flüssigkeiten und Gewinnung der Düngerbestandtheile will W. Regener (D. R. P. Nr. 42071) dadurch erreichen, dass er die vorhandenen Pflanzenfasern durch Anwendung von Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure u. s. w. so aufschliesst, dass die freie Säure in der so erhaltenen Pflanzenfasermasse alsdann mit Magnesia-, Thonerde-, Eisen- oder Manganpräparaten neutralisirt wird, geeignetenfalls unter Zusatz von Oxydations- oder Reductionsmitteln, als übermangansaures Kali, Wasserstoffsuperoxyd, Brom, Chlor, Unterchlorigsäure und deren Salze oder Schwefligsäure, unterschweflige Säure und deren Salze, zum Zweck der gleichzeitigen Geruchlosmachung und Desinfection. (Recht schön, aber die Kosten dieses Kunstdüngers?)

Australischer Fledermausguano aus verschiedenen Höhlen Victorias hat nach R. W. Emerson Macivor[1]) folgende Zusammensetzung:

	Hamilton	Portland	Warrnambol I	Warrnambol II
Wasser	35,71	19,97	20,30	37,48
Organisch . . .	33,77	41,33	8,95	18,30
Asche	30,52	38,70	70,75	44,22
	100,00	100,00	100,00	100,00
Ges. Stickstoff . .	1,08	1,28	0,91	1,89
Phosphorsäure . .	2,41	11,88	7,45	9,98

Die natürlichen und künstlichen Dünger bespricht W. J. Macadam[2]).

Stickstoff im Pflanzenboden. Umfassende Versuche von Berthelot[3]) ergaben, dass namentlich thoniger Boden Stickstoff aus der Atmosphäre aufnimmt und in eine für die Pflanzenwurzel aufnehmbare Form überführt. Diese Bindung von Stickstoff findet in verschiedenen Bodenarten statt, mögen sie anfangs reich oder arm an Stickstoff sein, in bedeckten Gefässen oder an der Luft stehen, bepflanzt oder unwachsen sein. Der mit Lupinen oder Wicken bepflanzte Boden nimmt anfangs an Stickstoffgehalt zu, wenn die Pflanzen aber grösser werden, so entnehmen diese dem Boden mehr Stickstoff als er aus der Atmo-

1) Chemic. News 55 S. 215.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1888 S. 79; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 22 S. 308.
3) Compt. rend. 104 S. 205, 625 u. 1219; 106 S. 569, 638, 801, 902, 1049 u. 1123.

sphäre aufnimmt. Berthelot findet ferner, dass in mit Salpeter versetzten Bodenproben der Gehalt derselben an organischem, unlöslichem Stickstoff zunimmt. Er schliesst daraus, dass wenn die Pflanzen den Stickstoff aus Nitraten in sich aufnehmen, der Stickstoff zuvor oder gleichzeitig im Erdboden in organische Stickstoffverbindungen übergeht. Diese Umwandlung soll wesentlich durch gewisse Mikroben bewirkt werden, vielleicht dieselben, welche die Aufnahme von atmosphärischem Stickstoff seitens des Erdbodens bewirken, wenn keine Nitrate vorhanden sind. Diesen Organismen stehen die nitrificirenden Mikroben gegenüber, welche Ammoniak und die organischen Stickstoffverbindungen des Bodens in Salpetersäure überführen.

Th. Schlösing[1]) bezweifelt dagegen, dass der Boden atmosphärischen Stickstoff binden kann.

Unbepflanzter Boden nimmt nach A. Gautier und R. Drouin[2]) Stickstoff nur dann aus der Atmosphäre auf, wenn er organische Stoffe enthält, der mit Pflanzen bewachsene Boden bindet aber stets atmosphärischen Stickstoff zu organischen Verbindungen. Einzellige Mikroorganismen sollen diese Bildung vermitteln.

Versuche zur Entscheidung der Frage, ob salpetersaure Salze für die Entwicklung unserer landwirthschaftlichen Culturgewächse unentbehrlich sind oder nicht, welche O. Pitsch[3]) ausführte, ergaben, dass die angebauten Getreidepflanzen sich vollkommen entwickeln und grosse Massen organischer Substanz bez. Proteïn bilden, wenn dieselben in einem Boden cultivirt werden, welcher während der gesammten Wachsthumsperiode der Pflanzen vollkommen frei ist von Salpetersäure. Während die mit Salpetersäure gedüngten aber von Salpeterbacterien freien Getreidepflanzen sich normal wie diejenigen auf dem freien Felde cultivirten entwickelten, trat jedoch bei denjenigen Pflanzen, welche im Boden keine Salpetersäure fanden und somit ihr Stickstoffbedürfniss durch andere Stickstoffverbindungen befriedigen mussten, nach Ablauf der Keimperiode eine längere Stockung im Wachsthum, wenigstens der oberirdischen Organe, ein. Es ist als müsste die Pflanze sich der ungewohnten Nahrung erst anpassen. Ist diese Periode kümmerlichen Existirens überwunden, so beginnt die Pflanze vollkommen normal und kräftig zu wachsen. Worin die Ursache dieser eigenthümlichen, bei allen Versuchen mit Getreidepflanzen auftretenden Erscheinung liegt, lässt sich aus den Versuchen selbst nicht mit Sicherheit ableiten.

Bei der Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Stoffe ist nach Ehrenberg[4]) in Abwesenheit von Sauerstoff und bei der Zersetzung derselben unter Anwesenheit reichlicher Mengen dieses Gases

---

1) Compt. rend. 106 S. 805; 107 S. 290.
2) Compt. rend. 106 S. 754, 944 u. 1174.
3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 34 S. 241.
4) Zeitschrift f. physiol. Chemie 11 S. 145 u. 421.

eine Entwicklung von freiem Stickstoff nicht zu beobachten; im ersteren Falle sind Sumpfgas und Kohlensäure, im letzteren Kohlensäure allein die gasförmigen Produkte. Auch bei der weiterhin in Gegenwart von Sauerstoff stattfindenden Ueberführung der Ammonsalze in Nitrate lässt sich das Auftreten freien Stickstoffs nicht erkennen; befinden sich jedoch in bei Sauerstoffmangel faulenden organischen Gemischen Nitrate, so wird der Stickstoff dieser letzteren zum Theil in gasförmiger Gestalt in Freiheit gesetzt und eine Entwicklung von Sumpfgas tritt erst nach erfolgter Zersetzung derselben ein.

Zur Gewinnung von Ammoniak aus Dünger, Abfällen aus Papierfabriken u. dgl. sollen diese Stoffe nach W. F. Nast in London (D. R. P. Nr. 40980) mit 5 Proc. Kalk und 2 Proc. Chlornatrium in einem Druckkessel auf 150° (5 Atm.) erhitzt werden.

Zur Untersuchung von Seethieren auf ihren Gehalt an landwirthschaftlich wichtigen Stoffen verwendete L. Sempolowski[1]) die ganzen Thiere; er fand:

Thierart	Wasser	Fett	Asche	Phosphorsäure	Kali	Stickstoff
Scholle oder Goldbutt	79,12	1,39	3,58	1,24	0,63	2,73
Kliesche	78,32	1,75	3,45	1,25	0,47	2,79
Stern-Roche . . .	80,67	1,79	2,61	0,91	0,34	2,68
Schellfisch . . .	78,90	1,14	3,59	1,22	0,40	2,76
Kabeljau						
a) Fleisch	80,61	0,37	1,57	0,61	0,60	3,00
b) Kopf und Gräten .	78,25	0,67	7,42	2,91	0,48	2,29
Grauer Knurrhahn .	74,59	5,31	4,47	1,78	0,70	2,70
Gemeiner Dornhai .	59,08	10,45	2,75	0,98	0,52	5,33
Gem. Taschenkrebs .	62,64	2,99	16,45	1,16	0,51	1,92
Auster a) Fleisch .	80,89	1,90	2,08	0,37	0,29	1,58
b) Schale .	15,83		80,24		3,94	0,39

Die formbare Masse für Wärmeschutz u. dgl. von Ph. Weickel (D. R. P. Nr. 38325) besteht aus einem Gemisch von 1 bis 2 Th. Haarkalk (Aescherkalk), 1 bis 3 Th. zerkleinerter Lederabfälle der Weissgerbereien, 4 bis 10 Th. Wasser. Den Haarkalk kann man ganz oder theilweise fehlen lassen oder durch gewöhnlichen Aetzkalk ersetzen.

Zur Trennung des Wassers von den aus seifehaltigem Abwasser auf Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren wird nach C. E. Schrörs in Bockum (*D. R. P. Nr. 38465) die breiige Masse, welche etwa 70 Proc. Wasser enthält, in die Zellen des Kältebehälters einer Eismaschine gebracht, nachdem vorher eine Stange mit oberer Oese und unterer Fussplatte in diese Zellen eingesetzt wurde. Die Fettsäure wird nun so lange der Kälte ausgesetzt, bis die ganze Masse erstarrt ist. Hiernach werden die so gebildeten Blöcke aus den Zellen

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 36 S. 61.

herausgenommen und in zweckentsprechender Weise aufgehängt, damit sie wieder aufthauen.

Düngungsversuche mit Eisenvitriol von A. B. Griffiths[1]) ergaben eine Erhöhung der Erträge für Heu, Manglewurzeln, Bohnen und Kartoffeln, so dass anscheinend das Eisen das Kali vertreten kann.

Die Reinigung der Abwässer aus Wollwäschereien ist nach Jungh[2]) bis jetzt noch unvollkommen.

Beim Fällen der Waschwässer, welche aus Wollwäschereien oder Kämmereien herstammen und vorwiegend Wollfett, Seife und kohlensaures Alkali enthalten, durch Chlorcalcium, empfiehlt W. Graff (D. R. P. Nr. 41 557) Zusatz von Salzsäure, zu dem Zwecke, die Bildung von kohlensaurem Kalk in dem Niederschlag zu verhindern.

Die Bildung von flüchtigen organischen Säuren durch Mikroorganismen in Wollschweisswässern erreicht ihren Höhepunkt, wenn die Wässer 8 bis 10 Tage alt sind. Um diese Säuren, welche an Kali gebunden sind, zu trennen, dampft A. Buisine[3]) zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Nachdem dieser verjagt ist, wird die wässerige Lösung der Kalisalze mit einem Ueberschuss an freier Phosphorsäure versetzt und mit Hülfe von Wasserdampf destillirt. Die freien Säuren werden nun in die Aethyläther übergeführt und diese durch fractionirte Destillation von einander getrennt. Durch Zerlegung der Aether erhielt er:

Ameisensäure:	Spuren
Essigsäure:	60 Proc.
Propionsäure:	25 „
Buttersäure:	5 „
Valeriansäure:	4 „
Capronsäure:	3 „
Caprylsäure:	Spuren
Benzoësäure:	3 Proc.
Phenol:	Spuren.

Zum Vollzuge des Art. 4 des Fischereigesetzes und des Art. 23 Ziffer 1 des Wassergesetzes ist auf Grund einer mit dem Reichslande Elsass-Lothringen und der Schweiz getroffenen Verständigung die Bekanntmachung vom 11. Oktober 1884, betreffend die Verunreinigung von Fischwassern, erlassen worden[4]). In dieser werden die Verwaltungsbehörden angewiesen, falls die Genehmigung bezw. Untersagung der Einleitung von fremden Stoffen in ein Fischwasser in Frage steht, bei der Beurtheilung darüber, ob und in welcher Mischung die betreffenden Stoffe als für den Fischbestand schädlich zu erachten und welche Maassregeln zur thunlichen Verhütung des Schadens anzuwenden sind, die nachstehenden Grundsätze zu beachten:

1) Journ. Chem. Soc. 1887 S. 215.
2) Bullet. soc. de Mulhouse 1888 S. 42.
3) Compt. rend. 104 S. 1292; 105 S. 614; Bullet. soc. chim. 48 S. 639.
4) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1886 S. 649 u. 782.

I. Als schädliche Stoffe im Sinne des Artikels 4 des Gesetzes vom 3. März 1870 gelten:

1. Flüssigkeiten, in welchen mehr als 10 Proc. suspendirte und gelöste Substanzen enthalten sind;
2. Flüssigkeiten, in welchen die nachverzeichneten Substanzen in einem stärkeren Verhältniss als in demjenigen von 1 : 1000 (beim Rhein von 1:200) enthalten sind, nämlich: Säuren, Salze, schwere Metalle, alkalische Substanzen, Arsen, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetalle, schweflige Säure und Salze, welche schweflige Säure bei ihrer Zersetzung liefern;
3. Abwasser aus Gewerben und Fabriken, welche feste fäulnissfähige Substanzen enthalten, wenn dieselben nicht durch Sand- oder Bodenfiltration gereinigt worden sind;
4. Chlor- und chlorkalkhaltige Wasser und Abgänge der Gasanstalten und Theerdestillationen, ferner Rohpetroleum und Produkte der Petroleumdestillation;
5. Dampf- und Flüssigkeiten, deren Temperatur 40° R. (50° C.) übersteigt.

II. Die unter I. Ziffer 2 und 3 aufgeführten Flüssigkeiten sollen, wo immer die Beschaffenheit der Wasserläufe es gestattet, durch Röhren oder Kanäle abgeleitet werden, welche bis in den Strom des Wasserlaufs reichen und unter dem Niederwasser ausmünden, jedenfalls aber derart zu legen sind, dass eine Verunreinigung der Ufer ausgeschlossen bleibt.

Diese Bestimmung gilt auch für in Fluss- und Bachläufe einmündende Abfuhrkanäle, sofern sie durch die vorerwähnten Flüssigkeiten übermässig stark verunreinigte Abwässer enthalten.

Bei der Errichtung von Fabrikanlagen, welche ihre Abgänge einem fliessenden Gewässer, insbesondere auch dem Rhein, zuzuführen beabsichtigen, werden stets auf Grund des Art. 23 Ziff. 1 des Wassergesetzes und § 16 ff. der Gewerbe-Ordnung die zur Verhütung von Schädigungen der öffentlichen und nachbarlichen Interessen, namentlich auch des Fischbestandes, dienlichen Bestimmungen getroffen; dabei wird je nach den Umständen des Falles die Einleitung der Abgänge ganz untersagt, oder hinsichtlich der Masse oder der Mischung an Beschränkungen geknüpft, vielfach auch die Herstellung von Filtrirbassins zur Abklärung der Abgänge angeordnet.

Abwasserreinigung. Nach A. Pfeiffer[1]) sind städtische Abwasser nur dann für gesundheitlich unbedenklich zu erklären, wenn alle krankheitserregenden und chemische Zersetzungen einleitenden Bacterien vollkommen entfernt oder getödtet sind. Ein Zwang zur allgemeinen Einführung von Kläranlagen mit Kalkmilch, Magnesia, Thonerde oder Eisensalzen darf nicht ausgeübt werden, weil: 1. die chemische und mechanische Reinigung der Abwasser ein hygienisch unbeanstandbares Produkt, welches nicht nach kurzer Zeit wieder in Zersetzung begriffen wäre, demnach also wieder gereinigt werden müsste, nicht zu liefern vermag; 2. weil deshalb die Wirkung auch nicht im entferntesten mit den Anlage- und Betriebskosten in richtigem Verhältniss steht; 3. weil die Verwendung chemischer Klärmittel die Niederschläge zu ihrer Verwerthung für die Landwirthschaft fast völlig unbrauchbar macht; 4. weil es andere Methoden gibt, ohne Anwendung von Chemikalien mindestens ebenso gute Resultate auf billigere Weise zu erzielen[2]).

Die Abwasser einer Zuckerfabrik mit der täglichen Verarbeitung von 1500 Hektokilogrm. Rüben enthalten nach H. Bodenbender[3]) soviel organische Stoffe als die einer Stadt von 25 000 Einwohner.

1) Vierteljahrschrift f. öffentl. Gesundheitspfl. 1888 S. 50.
2) Vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 92.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1887 S. 289.

Man wird aber seiner Ansicht nach von der Industrie nur beanspruchen können, dass sie ihre flüssigen Abgänge in klarem, geruchlosem Zustande, frei von anerkannt giftigen Substanzen, den Wasserläufen zuführt, aber nicht in absolut reinem Zustande, d. h. frei von organischen Stoffen. In diesem Sinne müsste die Frage auf gesetzlichem Wege geregelt werden, und ebenso müsste bestimmt werden, dass ein etwa durch die Abgänge der Fabriken den Anwohnern der Wasserläufe zugefügter Schaden nach seiner Höhe vergütet würde; nicht aber dürften die Anwohner, gestützt auf die jetzt ihnen zustehenden Rechte, beantragen und erwirken können, dass die Fabriken der Zuleitung ihrer Abgänge in die Wasserläufe sich enthalten, bez. falls dies unmöglich, den Betrieb einstellen sollen.

Die Reinigung von Abwasser durch Elektricität wollen H. Fewson (D. R. P. Nr. 40 427) und W. Webster (Engl. P. 1887 Nr. 1333) versuchen.

Zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser wird nach Wohanka und J. V. Divis[1]) schwefelsaures Eisenoxyd, Wasserglas und Kalkmilch verwendet.

Bei der Untersuchung von Abwassern ist nach H. Schreib[2]) die rasche Zersetzbarkeit der organischen Stoffe in denselben zu berücksichtigen. Da mit Kalk oder dergl. gereinigtes Wasser weniger rasche Zersetzung zeigt, so können Analysen über den Wirkungswerth der Reinigung von Abwasser nur dann sicheren Aufschluss geben, wenn die Proben sofort untersucht werden.

Nach C. T. Kingzett (Engl. P. 1885 Nr. 10 879) wird das Abwasser mit Kalk, dann mit Eisen und Thonerdesalzen versetzt und durch gepulverten Koks filtrirt.

Zur Reinigung von Abwasser werden dieselben nach C. Liesenberg in Münsterberg (D. R. P. Nr. 37 882) zunächst mit einem Hydrat oder Chlorid der alkalischen Erden und sodann mit Alkaliferrit bezw. Alkaliferritaluminat versetzt. Das sich bildende Eisenoxydhydrat reisst angeblich einen grossen Theil namentlich organischer Verbindung mit nieder und verhindert die Bildung von Schwefelwasserstoff u. s. w.

Zur Klärung von Schmutzwassern empfiehlt Wolff[3]) die Verwendung der durch Säuren aufschliessbaren hoch eisenhaltigen, sowie die stark phosphorsäurehaltigen Schlacken der Eisen- und Stahlwerke als geeignete Stoffe für die Herstellung billiger Fällungsmittel.

Zur Herstellung eines Fällungsmittels für Abwasser wird nach M. v. Maltzan in Doberan (D. R. P. Nr. 39 177) gemahlene Thomasschlacke mit einer dem Kalkgehalt entsprechenden Menge Magnesiumcarbonat gemischt.

Zur Reinigung von Abwasser will S. Slater (Engl. P. 1885. Nr. 13 750) eine Lösung von Schlacken in Salzsäure verwenden.

---

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 12 S. 253.

2) Repert. anal. Chem. 1887 S. 271; Chemikerztg. 1888 S. 1490; vgl. Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 Heft 6.

3) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1887 S. 100.

Bei der Reinigung von Abwasser durch Lüftung muss nach Versuchen von J. Coleman[1]) zunächst eine Zersetzung der organischen Stoffe durch Fäulnissorganismen voraufgehen, da Eiweissstoffe durch ozonhaltige Luft nicht verändert werden.

Ueber die Oxydation von Abwasserbestandtheilen in fliessenden Gewässern führte J. H. Long[2]) im Auftrage des Illinois State Board of Health Versuche aus. Es verschwinden auf der Strecke zwischen Bridgeport nach Lockport auf 1 engl. Meile Länge 1,44 Proc. freies Ammon und 1,52 Proc. Albuminoidammon berechnet auf die bei Bridgeport vorhandene Menge. Zwischen Lockport und Joliet verschwinden auf je 1 Meile 8,06 Proc. freies Ammon und 9,75 Proc. Albuminoidammon berechnet auf die bei Lockport mitgeführten Mengen.

Ueber die Verunreinigung der Wasserläufe durch Fabrikabfälle macht W. H. Hartland[3]) unwesentliche Bemerkungen.

Die Reinigung der Abwässer aus Stärkefabriken und Zuckerfabriken durch Berieselung bewährt sich nach Elsässer[4]).

Holzconservirung.

Einfluss der Feuchtigkeit auf die Längenausdehnung verschiedener Holzarten. Versuche von R. Hildebrand[5]) wurden an 5 Millim. starken, in der Faserrichtung etwa 200 Millim. langen, quadratischen Stäbchen derart angestellt, dass die Stäbchen erst lufttrocken, dann im Vacuum über Schwefelsäure völlig ausgetrocknet und schliesslich mit Feuchtigkeit gesättigt gemessen wurden. Ausserdem wurde in einer besonderen Versuchsreihe der Einfluss ermittelt, welchen ein Schwanken der Luftfeuchtigkeit zwischen 57 und 80 Proc. bei Temperaturen zwischen 17 und 21° auszuüben vermag. Als Mittelwerthe ergaben sich nachstehende Längenänderungen in Procenten:

Nussbaum . . .	1,52	0,85	0,67	0,32
Mahagoni	0,48	0,36	0,12	0,06
Eiche	0,43	0,29	0,14	0,12
Weissbuche . . .	0,36	0,26	0,10	0,05
Erle	0,32	0,23	0,09	0,05
Ebenholz	0,18	0,15	0,03	0,03
Fichte	0,16	0,15	0,01	0,01
Kiefer	0,29	0,21	0,08	0,05
Linde	0,17	0,13	0,04	0,03
Birnbaum	0,22	0,15	0,07	—
Apfelbaum . . .	0,29	0,16	0,13	—
Rothbuche . . .	—	—	—	0,05
Ahorn	—	—	—	0,02
Pappel	—	—	—	0,07

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1886 S. 650.
2) Chemic. News 57 S. 256; Amer. Chem. Journ. 10 S. 27; Zeitschrift f. angew. Chemie 1888 S. 477.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1887 S. 358.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1888 S. 189.
5) Annal. der Phys. 1888 Heft 6.

Literatur.

G. W. Atkinson: Parfümerie-Fabrikation. (Wien, Hartleben.)

Sehr oberflächlich.

J. Cameron: Soaps and candles. (London 1888.) 306 S. kl. 8.

A. Engelhardt: Handbuch der praktischen Toilette-seifen-Fabrikation. (Wien, Leipzig, A. Hartleben.)

Ein recht oberflächliches, ja klägliches Machwerk. Die Figuren sind anscheinend grösstentheils Preislisten entnommen, da sonst nicht zu erklären ist, dass die Firma: BEYER FRÈRES A PARIS auf denselben oft grösser ist, als die ganze Presse o. dgl., welche dargestellt werden soll! F.

J. König: Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer. (Berlin, Julius Springer.) Preis 20 Mark.

Diese mit dem Ehrenpreise des Königs von Sachsen gekrönte Arbeit behandelt sehr vollständig und eingehend die gewerblichen Abwasser, besonders die aus Gerbereien, Bierbrauereien, Stärkefabriken, Zuckerfabriken, Papierfabriken, Wollwäschereien, Farbenfabriken und Färbereien, Leuchtgasfabriken, Sodafabriken, Zinkblende- und Schwefelkiesgruben, Salzwerken u. s. w.

Ueberall werden Art und Menge der Abfälle, ihre schädlichen Wirkungen auf die Gesundheit und auf die Fischerei und die Reinigung der Abwasser eingehend besprochen, sodass dieses Buch ein vortrefflicher Rathgeber ist für die Industriellen, welche selbst derartige Abwasser erzeugen und sich gegen unberechtigte Einsprüche schützen wollen, wie auch für diejenigen, welche die für die Reinigung dieser Stoffe erforderlichen Chemikalien und Apparate anfertigen wollen. F.

St. Mierzinski: Die Gerb- und Farbstoffextracte. (Wien, Pest, Leipzig, A. Hartleben.)

Dieser 147. Band der sogen. „Chemisch-technischen Bibliothek" ist, wie weitaus die Mehrzahl der übrigen Bändchen, sehr oberflächlich und durchaus mangelhaft.

Autoren-Register.

Sach-Register.

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.

5 9